

MARIANE CRISTINA SCHNITZLER

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO UTILIZANDO PRECURSORES ORGANOMETÁLICOS

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Doutor em Química,
Programa de Pós-Graduação em Química,
Setor de Ciências Exatas, Universidade
Federal do Paraná.

Orientador:
Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zabin

CURITIBA

2007

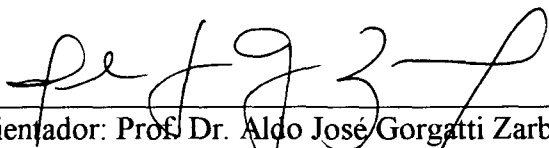
TERMO DE APROVAÇÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO UTILIZANDO PRECURSORES
ORGANOMETÁLICOS

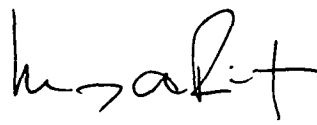
por

MARIANE CRISTINA SCHNITZLER


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:




Orientador: Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin
Dep. de Química – UFPR



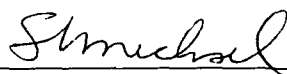
Prof. Dr. Marcos Assunção Pimenta
Dep. de Física – UFMG



Prof. Dr.ª Vera Regina Leopoldo Constantino
Instituto de Química – USP



Prof. Dr. Herbert Winnischofer
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr.ª Sueli Maria Drechsel
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 30 de março de 2007

***Dedico este trabalho aos meus amados
Pais e irmã pelo amor, carinho, confiança
e esforços dispensados na minha formação***

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin pelo apoio, compreensão, companheirismo, amizade e por dedicar tanto tempo em nossas discussões científicas e na orientação do meu trabalho.

Aos professores Jaísa Soares, Sueli Drechsel e Herbert Winnischofer por participarem da banca do exame de qualificação.

Aos professores Marcos Assunção Pimenta, Vera Regina Leopoldo Constantino, Herbert Winnischofer e Sueli Drechsel por participarem da banca de defesa.

Agradeço à CAPES pela bolsa de estudos.

Aos Professores: Waldemar Macedo e José Ardisson (CDTN) pela realização das medidas de Espectroscopia Mössbauer, Antônio Mangrich (DQ-UFPR) pelas medidas de EPR, Daniel Ugarte (LNLS) pelas medidas de HRTEM, Fernando Galembeck, Carlos Leite e Leonardo Valladares (IQ-UNICAMP), por proporcionarem algumas horas de discussão e ainda a realização das imagens de EELS, Marcelo Knobel (IF- UNICAMP) pelas medidas de Magnetização, Glauro Goulart Silva e Rodrigo Lassarote (DQ-UFMG) pelas medidas de ATG.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelas medidas de XANES e EXAFS e microscopia em modo alta resolução.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, e à Dra. Marcela Oliveira pelas imagens de MET.

Ao pessoal do DINE, pelas horas de discussão, em especial à Prof. Lucimara Roman, Carla Canestraro e Carlos Cava, pela dedicação na aplicação dos materiais produzidos neste trabalho.

Aos colegas do Grupo de Química de Materiais, pela ajuda, dedicação e amizade, Edson, William, Giselle, Eryza, Marcela, Aline, Humberto, Cláudio, Eduardo e Deise, sem vocês, sem dúvida este trabalho não teria sido concluído.

Agradeço também ao pessoal do LabQAM, que sempre proporcionaram um ótimo ambiente de trabalho e momentos de inesquecível alegria, em especial aos amigos Cláudio, Elias, Fernando, Dina, Kely, Elaine, Elizabeth e Adriane pelo convívio sempre carinhoso.

Ao pessoal do Departamento de Química, que sem dúvida alguma, participaram ativamente na construção deste trabalho.

Aos “meninos da síntese”, e aos freqüentadores assíduos da “salinha da pós”, sempre prontos a ajudar em qualquer coisa, nem que seja apenas para tomar um café e descontraír os pensamentos.

Sem pensar muito, sei que devo bastante aos amigos de coração: Dina, Marco, Kely, Alcindo, Adriane, Fernando S., Foz, Zé, Emir, Janjão, Raquel, Juliana, Soraia e Fábio.

Um agradecimento especial ao Roberto, que mesmo estando longe, sempre esteve tão perto, incentivando e dando apoio nas horas difíceis.

Aos amigos tão queridos e com os quais convivo desde a adolescência, pelo apoio, carinho, dedicação e pelas incontáveis horas de conversa: Stanley, João, Kimura, Fábio e Maia.

E por fim, mas não menos importante, aos meus pais, Luis e Soeli e à minha irmã Danielle, que desde o princípio e até agora, através de seus ensinamentos, sua amizade e proximidade, carinho e amor incondicional, constituem-se no alicerce onde posso me apoiar para evoluir. Ofertar-lhes cada pequena conquista de minha vida, como forma singela e simbólica de retribuir o impagável carinho que deles sempre recebi, me possibilita externar um pouco do meu eterno amor e gratidão aos três.

ÍNDICE

Lista de Abreviaturas	v
Resumo	xx
Abstract	xxii
1. Introdução.....	1
1.1 Formas de carbono	1
1.2 Grafite e Diamante	1
1.3 Fullerenos	3
1.4 Carbono desordenado	4
1.5 Nanotubos de carbono	6
1.5.1 A Estrutura dos nanotubos de carbono	8
1.5.2 Propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono.....	12
1.5.3 Propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono.....	14
1.5.4 Propriedades fônon e espectroscopia raman	16
1.6 Métodos de preparação	21
1.6.1 Arco elétrico	21
1.6.2 Vaporização por laser.....	23
1.6.3 Método HIPCo	25
1.6.4 Decomposição catalítica de hidrocarbonetos	25
1.7 Mecanismo de crescimento de nanotubos de carbono.....	28
1.8 Purificação de nanotubos de carbono.....	30
1.9 Algumas aplicações para nanotubos de carbono	33
1.9.1 Fontes de emissão de elétrons	33
1.9.2 Dispositivos eletroquímicos	34
1.9.3 Sensores moleculares	35

1.9.4 Armazenamento de hidrogênio e gases	35
1.9.5 Sondas para microscopia de força atômica.....	37
1.9.6 Dispositivos eletrônicos	38
1.9.7 Biosensores.....	38
1.10 Ferroceno: Precursor para nanotubos de carbono	39
1.11 Compósitos, nanocompósitos e síntese “template”	46
2. Objetivos.....	52
3. Procedimento Experimental.....	54
3.1. Materiais	54
3.2. Síntese template:	54
3.2.1 Tratamento do PVG.....	54
3.2.2 Impregnação do PVG com ferroceno	55
3.2.3 Impregnação do PVG com o cátion ferricínio	56
3.2.4 Pirólise das amostras em atmosfera inerte	57
3.2.5 Pirólise das amostras em atmosfera ambiente.....	57
3.2.6 Tratamento das amostras pirolisadas com HF	58
3.3 Processo CVD	58
3.4 Pirólise de benzeno puro	59
3.5 Pirólise de soluções de ferroceno e $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ – Método de Pirólise de <i>Spray</i>	60
3.6 Obtenção de filme fino de Fe_2O_3 sobre substratos de quartzo e PVG	63
3.7 Pirólise de benzeno puro sobre filme finos de Fe_2O_3	64
3.8 Pirólise de soluções de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ e ferroceno sobre filme finos de Fe_2O_3	65
3.9 Métodos de Caracterização	65

3.9.1 Espectroscopia UV-Vis	65
3.9.2 Espectroscopia infravermelho	66
3.9.3 Espectroscopia Raman	66
3.9.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.....	66
3.9.5 Difração de raios X	66
3.9.6 Espectroscopia Mössbauer	67
3.9.7 Microscopia eletrônica de transmissão.....	67
3.9.8 Espectroscopia por perda de energia de elétrons associada à microscopia eletrônica de transmissão (EELS – MET)	67
3.9.9 Microscopia eletrônica de varredura.....	68
3.9.10 Espectroscopia de absorção de raios X	68
3.9.11 Medidas de magnetização.....	68
3.9.12 Análise termogravimétrica	68
4. Resultados e Discussão	70
4.1 Incorporação do ferroceno no PVG	70
4.2 Pirólise das amostra de PVG impregnada com ferroceno em atmosfera inerte.....	84
4.3 Pirólise ao ar da amostra impregnada com ferroceno	93
4.4 Síntese de nanotubos de carbono através do processo CVD.....	96
4.5 Síntese de nanotubos de carbono utilizando soluções de compostos organometálicos (pirólise de spray)	117
4.5.1 Pirólise de benzeno puro	117
4.5.2 Pirólise da solução de ferroceno	120
4.5.2.1) Influência da distância do gerador de aerossol à entrada do forno.....	121

4.5.2.2) Influência da temperatura	138
4.5.2.3) Influência do solvente	150
4.6 Pirólise da solução de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$	155
4.7 Preparação e caracterização de um filme fino de óxido de ferro depositado sobre PVG	159
4.8 Pirólise de benzeno puro sobre os substratos recobertos por Fe_2O_3	161
4.9 Pirólise das soluções de ferroceno e $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ sobre os substratos recobertos por Fe_2O_3	165
4.10 Aplicações.....	173
4.10.1 Dispositivos fotovoltaicos construídos a partir de misturas de nanotubos de carbono e polímeros conjugados.....	173
4.10.2 Dispositivos de memória e sensores de gases baseados em nanotubos de carbono.....	178
5. Conclusões.....	181
6.0 Referências Bibliográficas	185
Apêndice 1.....	213

Lista de Abreviaturas

Å = ângstrom

A.cm⁻² = amper por centímetro quadrado

AFM = microscopia de força atômica

ATG = análise termogravimétrica

atm = atmosfera

°C = graus Celsius

°C.min⁻¹ = graus celsius por minuto

cm = centímetro

cm⁻¹ = número de onda

CVD = deposição química de vapor

DRX = difratometria de raios X

DOS = densidade de estados

dt = diâmetro

eV = elétron-volt

EELS = Espectroscopia por perda de energia de elétrons

EXAFS = Extended X-ray absorption fine structure

FC = field cooling

FET = transistor de efeito de campo

FTO = óxido de estanho dopado com flúor

G = gauss

GHz = gigahertz

Gpa = gigaPascal

g = grama

h = hora

HIPCo = *high pressure CO process conversion*

HRTEM = microscopia eletrônica de transmissão modo alta resolução

I_D/I_G = relação entre a intensidade das bandas D e G no espectro raman

K = Kelvin

kHz = quilohertz

kV = quilovolts

λ = comprimento de onda

mA = miliamper

< = menor que

$m^2.g^{-1}$ = metro quadrado por grama

MET = microscopia eletrônica de transmissão

MEV = microscopia eletrônica de varredura

MWCNT = nanotubo de carbono de paredes múltiplas

mg = miligrama

$mg.mL^{-1}$ = miligrama por mililitro

mL = mililitro

$mL.min^{-1}$ = mililitro por minuto

μm = micrometro

mm = milímetro

$mol.L^{-1}$ = mol por litro

mW = miliwatts

$mm.s^{-1}$ = milímetro por segundo

mm^2 = milímetro quadrado

nm = nanômetros

NTCs = nanotubos de carbono

% = por cento

PVG = vidro poroso vycor

P3HT = poli (3-hexil tiofeno)

RBM = modo de respiração radial

SWCNT = nanotubo de carbono de parede única

Tpa = teraPascal

Torr = Torricelli

ω_{RBM} = frequência dos modos RBM

W.kg⁻¹ = watt por quilograma

XANES = X-ray absorption near edge structure

ZFC = zero field cooling

Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura cristalina hexagonal de um monocristal de grafite	2
Figura 2: Estrutura cristalina cúbica de um cristal de diamante.....	3
Figura 3: Estrutura molecular do fulereno C_{60}	4
Figura 4: Estrutura esquemática do carbono vítreo.	5
Figura 5: (a) carbono grafitizável que se converte em grafite (b) a altas temperaturas; (c) carbono não grafitizável que não se converte em grafite (d) a altas temperaturas.	6
Figura 6: Fotomicrografia obtida através de HRTEM dos NTCs: (a) 5 camadas de grafeno; (b) 2 camadas de grafeno; (c) 7 camadas de grafeno. Abaixo da figura é representada a seção transversal de cada nanotubo.	7
Figura 7: Representação esquemática das formas de NTCs. (a) SWNTC; (b) MWNTC.....	8
Figura 8: Modelos de SWNTC exibindo diferentes conformações: (a) <i>armchair</i> , (b) <i>zig-zag</i> e (c) quiral.....	9
Figura 9: Esquema do enrolamento de uma folha de grafeno para formar os NTCs. ¹	10
Figura 10: Esquema do enrolamento de uma folha de grafeno para formar um SWNTC (10,0).	10
Figura 11: Densidade de estados eletrônicos para nanotubos (5,5) <i>armchair</i> , (7,1) quiral e (8,0) <i>zig-zag</i>	13
Figura 12: Espectro Raman experimental de um bando de NTCs de parede única utilizando laser de 2,41 eV (514,5 nm). O detalhe mostra uma expansão do espectro na faixa de $1480 - 1700\text{ cm}^{-1}$	19

Figura 13: Espectros Raman de NTCs de parede única, metálico (topo) e semicondutor (abaixo), obtidos com laser de 785 nm, mostrando as bandas RBM, D, G e G' As ilustrações indicam como atuam as vibrações.	20
Figura 14: Esquema do processo de produção de NTCs pelo método de arco elétrico.	22
Figura 15: Aparato experimental para a produção de NTCs usando vaporização por laser.	23
Figura 16: (a) Imagem de MEV de bando de NTC de parede única produzido por vaporização por laser; (b) Imagem de MET de uma seção transversal de um bando de NTC mostrando vários tubos de aproximadamente o mesmo diâmetro (1,38 Å).	24
Figura 17: Representação esquemática dos mecanismos de formação de NTCs através da decomposição de hidrocarbonetos sobre nanopartículas catalisadoras.	29
Figura 18: Análise termogravimétrica (ATG) de NTCs de múltiplas camadas e C ₆₀ . Os NTCs são claramente mais resistentes à oxidação quando comparados ao C ₆₀	31
Figura 19: Esquema de um display de TV usando NCTs.	34
Figura 20: (a,b) Imagens de MEV de uma ponta padrão de AFM exibindo NTC de parede múltipla; (c) Imagem de MET da ponta mostrando a estrutura do NTC ligado à extremidade da ponta.	37
Figura 21: Estrutura molecular do ferroceno.	39
Figura 22: Diagrama de orbital molecular para a molécula de ferroceno.	41
Figura 23: Mecanismo proposto para o crescimento de NTCs a partir de gotas de solução benzeno/ferroceno: (a) após a pirólise gotas de	

catalisador/hidrocarboneto formam partículas discretas de ferro/grafite amorfo.	
(b) posteriormente, estas nanopartículas são aderidas a uma superfície de quartzo ou incorporadas a outros NTCs em crescimento. As paredes irregulares dos NTCs são alinhadas durante a síntese dependendo da temperatura.	45
Figura 24: Diagrama esquemático da proposta partícula-fio-NTC a partir de processo CVD.	46
Figura 25: Representação esquemática de estruturas em uma, duas e três dimensões.	48
Figura 26: Diagrama de produção do PVG.	49
Figura 27: Representação esquemática do tratamento térmico do PVG ¹	50
Figura 28: Esquema do aparato experimental para o processo CVD utilizando precursores sólidos.	59
Figura 29: Esquema do processo experimental para a pirólise de benzeno. ...	60
Figura 30: Esquema do Processo CVD utilizando precursores em solução....	62
Figura 31: Esquema experimental para a produção de filmes finos de óxido de ferro sobre substratos de PVG	64
Figura 32: Espectros UV-Vis: (a) PVG, (b) Solução de ferroceno em hexano, (c) amostra PVG/Fc-oxi-20min, (d) amostra PVG/Fc-oxi-2h e (e) amostra PVG/Fc ⁺	73
Figura 33: Espectros UV-Vis da amostra PVG/Fc-oxi-20min realizado ao ar. Os espectros foram coletados diretamente sobre a placa em diferentes intervalos de tempo. O detalhe mostra a evolução da banda em 615 nm.	73
Figura 34: Espectro de EPR da amostra PVG/Fc-oxi-2h obtido a 77 K.....	75
Figura 35: Espectro Mössbauer ⁵⁷ Fe da amostra PVG/Fc-oxi-2h.....	77

Figura 36: Espectro de absorção de raios X na região de XANES e EXAFS..	78
Figura 37: Espectros XANES: (a) ferroceno, (b) PVG/Fc-oxi-2h, (c) α -Fe ₂ O ₃ e (d) ferro.....	81
Figura 38: Transformada de Fourier obtidas dos espectros de EXAFS: (a) ferroceno e (b) PVG/Fc-oxi-2h.....	82
Figura 39: Espectros UV-Vis: (a) amostra PVG-Fc-in-50h; (b) PVG-Fc-oxi-50h.	83
Figura 40: Espectros Infravermelho: (a) PVG e (b) amostra PVG/Fc-oxi-2h. ...	84
Figura 41: Espectros Raman de materiais carbonáceos obtidos após o tratamento com HF do produto de pirólise da amostra PVG/Fc-oxi-2h: (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1100 °C.....	87
Figura 42: Detalhes dos espectros Raman apresentados na Figura 39, na região de 1200 a 1700 cm ⁻¹ (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1100 °C.....	88
Figura 43: Espectros de EPR: (a) PVG/C-900, (b) PVG/C-1000 e (c) PVG/C-1100.	89
Figura 44: Espectros EPR: (a) C-900, (b) C-1000 e (c) C-1100.	90
Figura 45: Imagens de MET de amostras de carbono obtidas após o tratamento com HF do produto de pirólise de PVG/Fc-oxi-2h (A,B) C-900 (C,D,E,F) C-1100.....	92
Figura 46: Espectros UV-Vis: (a) PVG e (b) PVG/óxido.	94
Figura 47: Espectros Raman: (a) α -Fe ₂ O ₃ e (b) PVG/óxido.	95
Figura 48: Representação esquemática das rotas de obtenção de materiais compósitos sílica/carbono e sílica/óxido de ferro.	95

Figura 49: Difractogramas de raios-X das amostras obtidas no CVD-1 e CVD-2: (a) C-PVG-CVD1, (b) C-PVG-CVD2, (c) C-quartzo-CVD1, (d) C-quartzo-CVD2.	97
Figura 50: Espectros Raman das amostras obtidas no CVD-1 e CVD-2: (a) C-PVG-CVD1, (b) C-quartzo-CVD1, (c) C-PVG-CVD2,(d) C-quartzo-CVD2.....	98
Figura 51: Imagens de MET do carbono obtido na superfície do tubo de quartzo no procedimento CVD 1 (amostra C-quartzo-CVD 1).....	99
Figura 52: Distribuição de diâmetro dos NTCs da amostra C-quartzo-CVD 1.	100
Figura 53: Imagens de MET do carbono obtido na superfície do tubo de quartzo no procedimento CVD 2 (amostra C-quartzo-CVD 2).....	100
Figura 54: Distribuição de diâmetro dos NTCs da amostra C-quartzo-CVD 2.	101
Figura 55: Imagens de MET do carbono obtido na superfície do PVG no procedimento CVD 1 (amostra C-PVG-CVD 1).....	102
Figura 56: Distribuição de diâmetro dos NTCs da amostra C-PVG-CVD 1...	103
Figura 57: Imagens de MET do carbono obtido na superfície do PVG no procedimento CVD 2 (amostra C-PVG-CVD 2).....	103
Figura 58: Distribuição de diâmetro dos NTCs da amostra C-PVG-CVD 2...	104
Figura 59: Imagens de HRTEM do carbono obtido na superfície do PVG (C-PVG-CVD1).....	105
Figura 60: Imagens de MET do produto extraído do PVG após o processo CVD-1.....	107
Figura 61: Imagens de MET do produto extraído do PVG após o processo CVD-2.....	107

Figura 62: Imagens de HRTEM do produto extraído do PVG após o processo de CVD-2.....	108
Figura 63: Análise Termogravimétrica da amostra C-PVG-CVD 1.....	109
Figura 64: Fotografias da amostra C-quartzo-CVD 1 (a) antes e (b) depois da aproximação de um magneto.....	110
Figura 65: Ciclo de histerese de um material magnético.....	111
Figura 66: Curvas de histerese em vários valores de temperatura da amostra C-quartzo-CVD1. No detalhe superior esquerdo: ampliação da região de baixo campo; no detalhe inferior direito: a dependência do campo coercivo com a temperatura.....	113
Figura 67: Curvas de histerese em vários valores de temperatura da amostra C-quartzo-CVD2. No detalhe superior: ampliação da região de baixo campo; detalhe inferior a dependência do campo coercivo com a temperatura.....	113
Figura 68: Curvas ZFC/FC para a amostra C-quartzo-CVD 1 em um campo de 0.05 T.....	115
Figura 69: Curvas ZFC/FC da amostra C-quartzo-CVD 2 em um campo de 0,1 T. No detalhe: a mesma medida para $H = 1T$, quando a amostra já esta quase totalmente saturada. As setas indicam a direção da variação da temperatura.....	116
Figura 70: Difratoograma de raios-X da amostra obtida pela pirólise de benzeno puro (C-benz).....	118
Figura 71: Espectro Raman da amostra obtida pela pirólise de benzeno puro (C-benz).....	119
Figura 72: Imagens de MET da amostra obtida através da pirólise de benzeno puro (C-benz).....	120

Figura 73: Difractogramas de raios X das amostras obtidas no Forno 1: (a) C-2-900/900-F1, (b) C-5-900/900-F1 e (c) C-12-900/900-F1.	121
Figura 74: Difractogramas de raios X das amostras obtidas no Forno 2: (a) C-2-900/900-F2, (b) C-5-900/900-F2 e (c) C-12-900/900-F2.	122
Figura 75: Espectros Raman das amostras obtidas no Forno 1: (a) C-2-900/900-F1, (b) C-5-900/900-F1 e (c) C-12-900/900-F1.	124
Figura 76: Espectros Raman das amostras obtidas no Forno 2: (a) C-2-900/900-F2, (b) C-5-900/900-F2 e (c) C-12-900/900-F2.	125
Figura 77: Imagens de MET das amostras obtidas no Forno 1: (a) e (b) C-2-900/900-F1; (c) C-5-900/900-F1.	127
Figura 78: Imagens de MET da amostra C-2-900/900-F2.	128
Figura 79: Imagens de MET da amostra C-5-900/900-F2.	129
Figura 80: Imagens de MET da amostra C-12-900/900-F2.	129
Figura 81: Histogramas contendo a distribuição de diâmetro dos NTCs formados nas amostras (a) C-2-900/900-F1, (b) C-2-900/900-F2 e (c) C-5-900/900-F2.	130
Figura 82: Imagens de MEV das amostras formadas no Forno 1: (a) e (b) C-2-900/900-F1; (c) e (d) C-5-900/900-F1.	131
Figura 83: Imagens de MEV da amostra C-2-900/900-F2 formada no Forno 2.	132
Figura 84: Imagens de MEV da amostra C-5-900/900-F2 formada no Forno 2.	132
Figura 85: Imagens de EELS-TEM da amostra C-2-900/900-F2: (a) imagem em campo claro; (b) imagem em campo escuro; (c) imagem EELS para ferro; (d) imagem EELS para carbono e (e) imagem EELS para oxigênio.	136

Figura 86: Imagens de EELS-TEM da amostra C-5-900/900-F2: (a) imagem em campo claro; (b) imagem EELS para ferro; (c) imagem EELS para carbono; e (d) imagem EELS para oxigênio.	137
Figura 87: Difratomogramas de raios X das amostras obtidas com d=2,0 cm no Forno 1: (a) C-2-900/900-F1; (b) C-2-900/700-F1; (c) C-2-700/700-F1.....	139
Figura 88: Difratomogramas de raios X das amostras obtidas com d=2,0 cm no Forno 2: (a) C-2-900/900-F2; (b) C-2-300/900-F2; (c) C-2-900/700-F2; (d) C-2-700/700-F2.	140
Figura 89: Espectros Raman das amostras obtidas com d=2,0 cm no Forno 1: (a) C-2-900/900-F1; (b) C-2-900/700-F1; (c) C-2-700/700-F1.....	141
Figura 90: Espectros Raman das amostras obtidas com d=2,0 cm Forno 2: (a) C-2-900/900-F2; (b) C-2-300/900-F2; (c) C-2-900/700-F2; (d) C-2-700/700-F2.	142
Figura 91: Imagens de MET da amostra C-2-700/700-F2.	145
Figura 92: Imagens de MET da amostra C-2-300/900-F2.	146
Figura 93: Imagens de MET da amostra C-2-900/700-F2.	147
Figura 94: Histogramas da distribuição de diâmetros dos NTCs formados nas amostras (a) C-2-300/900-F2 e (b) C-2-900/700-F2.....	147
Figura 95: Imagens de MEV da amostra C-2-900/700-F2.....	148
Figura 96: Imagens de EELS-MET da amostra C-2-300/900-F2: (a) imagem em campo claro; (b) imagem em campo escuro (c) imagem EELS para ferro; (c) imagem EELS para carbono e (d) imagem EELS para oxigênio.	149
Figura 97: Difratomogramas de raios X das amostras (a) C-2-900/900-F1 e (b) C-2-900/900-F1-xil.	151

Figura 98: Difrátogramas de raios X das amostras (a) C-2-900/900-F2 e (b) C-2-900/900-F2-xil.	151
Figura 99: Espectros Raman das amostras (a) C-2-900/900-F1 e (b) C-2-900/900-F1-xil.....	152
Figura 100: Espectros Raman das amostras (a) C-2-900/900-F2 e (b) C-2-900/900-F2-xil.....	153
Figura 101: Imagens de MEV da amostra o C-2-900/900-F2-xil.	153
Figura 102: Difrátogramas de Raios X das amostras produzidas usando solução de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ em benzeno: (a) C-FeCO-2-900/900-F2, (b) C-FeCO-12-900/900-F2, (c) C-FeCO-19-900/900-F2, (d) C-FeCO-2-1100/1100-F2, (e) C-FeCO-2-300/900-F2.	156
Figura 103: Espectros Raman das amostras obtidas sobre PVG usando solução de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ em benzeno. (a) C-FeCO-2-900/900-F2, (b) C-FeCO-12-900/900-F2, (c) C-FeCO-19-900/900-F2, (d) C-FeCO-2-1100/1100-F2, (e) C-FeCO-2-300/900-F2.	157
Figura 104: Imagens de MET da amostra C-FECO-2-900/900-F2.....	158
Figura 105: Espectro Raman de um filme de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ depositado sobre PVG (amostra PVG-ox).....	160
Figura 106: Difrátogramas de raios X: (a) Fe_2O_3 comercial e (b) filme obtido sobre PVG (amostra PVG-ox).	161
Figura 107: Difrátogramas de raios X do carbono obtido pela pirólise do benzeno: (a) substrato de PVG (amostra C-benz); (b) substrato de PVG/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (amostra C-ox-benz).	162

Figura 108: Espectro Raman do carbono obtido pela pirólise do benzeno: (a) substrato de PVG (amostra C-benz); (b) substrato de PVG/ α -Fe ₂ O ₃ (amostra C-ox-benz).....	163
Figura 109: Imagens de MET de NTCs formados sobre substrato de Fe ₂ O ₃ (amostra C-ox-benz).....	164
Figura 110: Imagens de MEV da amostra C-ox-benz.....	165
Figura 111: Difractogramas de raios X das amostras depositadas no Forno 1: (a) C-ox-[Fe ₃ (CO) ₁₂]-benz-F1, (b) C-ox-Fc-benz-F1, (c) C-ox-[Fe ₃ (CO) ₁₂]-xil-F1, e (d) C-ox-Fc-xil-F1.	166
Figura 112: Difractogramas de raios X das amostras depositadas no Forno 2: (a) C-ox-[Fe ₃ (CO) ₁₂]-benz-F2, (b) C-ox-Fc-benz-F2, (c) C-ox-[Fe ₃ (CO) ₁₂]-xil-F2, e (d) C-ox-Fc-xil-F2.	167
Figura 113: Espectros Raman das amostras depositadas no Forno 1: (a) C-ox-[Fe ₃ (CO) ₁₂]-benz-F1, (b) C-ox-Fc-benz-F1, (c) C-ox-[Fe ₃ (CO) ₁₂]-xil-F1 e (d) C-ox-Fc-xil-F1.....	168
Figura 114: Espectros Raman das amostras depositadas no Forno 2: (a) C-ox-[Fe ₃ (CO) ₁₂]-benz-F2, (b) C-ox-[Fe ₃ (CO) ₁₂]-xil-F2, (c) C-ox-Fc-benz-F2 e (d) C-ox-Fc-xil-F2.....	169
Figura 115: Imagens MET da amostra C-ox-[Fe ₃ (CO) ₁₂]-benz-F2.	170
Figura 116: Imagens de MEV da amostra: C-ox-Fc-benz-F2.	171
Figura 117: Imagens de MEV da amostra C-ox-Fc-xil-F2.	172
Figura 118: Seção transversal de um dispositivo fotovoltaico onde uma mistura de dois materiais com diferentes eletroafinidades compõe a camada ativa. A dissociação do éxciton ocorre nas interfaces entre os materiais, podendo melhorar a eficiência em fotocorrente.	175

Figura 119: Esquerda: Estrutura sanduíche dos dispositivos. A camada foto sensível é disposta entre dois eletrodos. Direita: Fotografia de uma amostra FTO/PEDOT-PSS/mistura (P3HT +5% NTC)/Al.....	176
Figura 120: Eficiência quântica externa (IPCE%) medida a partir dos espectros dinâmicos dos dispositivos.	177
Figura 121: IPCE% para dispositivos feitos com NTCs vazios (linha cheia), para comparação, dispositivos somente com P3HT (quadrados abertos) e com NTCs preenchidos (triângulos fechados).	178
Figura 122: Representação esquemática da fabricação dos dispositivos: (a) apenas o substrato de vidro limpo; (b) o substrato com o contato metálico evaporado; (c) com o bisturi é feito um risco separando os contatos; (d) o tamanho típico da separação entre os contatos é de 08 μm ; (e) o composto polímero mais NTCs é depositado sobre a separação dos contatos; em destaque aparece a imagem feita por MET do composto; (f) também é possível depositar apenas NTCs dispersos em uma solução, em destaque a imagem de MET dos NTCs utilizados no trabalho.	179
Figura 123: Curvas IxV de dispositivos construídos de acordo com a Figura 122. (a) camada ativa P3HT; (b) camada ativa mistura P3HT/NTCs.	180

Índice de Tabelas

Tabela I: Modos vibracionais ativos para diferentes tipos de SWNTC.....	17
Tabela II: Amostras obtidas por pirólise de <i>spray</i> de soluções de ferroceno ...	63
Tabela III: Amostras obtidas por pirólise de <i>spray</i> de soluções de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$	63
Tabela IV: Resumo das amostras de NTCs obtidos através do processo de pirólise de <i>spray</i>	154

Resumo

Este trabalho teve como objetivo desenvolver novas rotas de síntese de nanotubos de carbono, através da utilização de compostos organometálicos como precursores, como ferroceno ou $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$. No decorrer do projeto fizemos uso de três métodos de síntese distintos. O primeiro deles consistiu na síntese *template*, através da utilização de vidro poroso Vycor (PVG) como matriz hospedeira e ferroceno como precursor de carbono. Neste sentido, placas de PVG foram imersas em solução de ferroceno formando compósitos do tipo PVG/Ferroceno, que foram caracterizados por diversas técnicas. Os resultados indicam que o ferroceno é oxidado ao ar para ferricínio após a impregnação no PVG. Estas amostras foram pirolisadas em atmosfera inerte, levando à formação de nanocompósitos PVG/carbono. A fração vítrea destes nanocompósitos foi extraída com HF, e o carbono resultante deste processo caracterizado por diversas técnicas. Detectou-se a ocorrência de nanotubos de carbono nas amostras pirolisadas a 1100 °C, enquanto que aquelas pirolisadas a 900 e 1000 °C produziram somente carbono amorfo.

A segunda rota de síntese desenvolvida neste trabalho foi através do processo CVD, usando vapores de ferroceno e/ou de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ como precursores. A pirólise foi conduzida em forno tubular, na temperatura de 900 °C, sob atmosfera de argônio. Uma grande quantidade de nanotubos de carbono de paredes múltiplas foi formada neste procedimento, juntamente com algumas outras estruturas de carbono, como nanocebolas. Através de microscopia eletrônica de transmissão observou-se que os nanotubos eram

preenchidos com cristais de α -Fe, α -Fe₂O₃ e Fe₃O₄, o que confere características magnéticas ao material.

Por fim, desenvolveu-se uma aparelhagem de pirólise de *spray* para a produção dos nanotubos de carbono, sendo que esta se mostrou bastante eficiente quando da utilização de uma solução de ferroceno 2,5 %, usando benzeno como solvente. Nesta etapa do trabalho foram estudados os efeitos nos nanotubos de carbono causado por variações no procedimento de síntese que incluíam o tipo de solvente, temperatura, a distância do frasco gerador de aerossol até a entrada do forno e a posição do forno onde os nanotubos foram formados. As amostras foram caracterizadas por diversas técnicas que demonstraram que as variáveis anteriormente citadas têm forte influência em características como grau de grafitação, homogeneidade, diâmetro, pureza e alinhamento dos nanotubos de carbono formados. Procedimento similar foi realizado com uma solução de [Fe₃(CO)₁₂], entretanto, os nanotubos não foram formados a partir deste precursor.

Foi desenvolvida uma rota de obtenção de filmes finos de óxido de ferro, e estes foram utilizados com sucesso como catalisadores na síntese de nanotubos de carbono utilizando-se benzeno como fonte de carbono.

Abstract

The objective of this work was the development of novel routes to carbon nanotubes (CNTs) synthesis, starting from organometallic compounds (ferrocene or $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$) as precursors. Three different synthetic approaches were used. The first one was the "template synthesis", based on the utilization of the so-called porous Vycor glass (PVG) as inorganic host matrix and ferrocene as CNT precursor. PVG plates were immersed in ferrocene solution resulting in nanocomposites PVG/ferrocene, which were characterized by different techniques. Results indicate that ferrocene was oxidized in air to ferricinium cation after the incorporation into PVG. Pyrolysis of the samples PVG/ferrocene in Argon atmosphere yields PVG/carbon nanocomposites. The glassy fraction of these nanocomposites was dissolved by HF treatment, and the resulting insoluble carbon was characterized by several techniques. It was observed the CNTs occurrence on the samples in which the pyrolysis was carried out at 1100 °C, while the sample obtained at 900 and 1000 °C produced amorphous carbon.

The second synthetic route to CNTs developed in this work was based on a Chemical Vapour Deposition (CVD) process, starting from vapours of ferrocene and/or $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ as precursors. The pyrolysis was conducted using a tubular furnace, at 900 °C, under argon atmosphere. A large amount of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) was obtained in this procedure, as well as a small fraction of other carbonaceous structures, as nano-onions. The transmission electron microscopy analysis indicate that the MWCNTs were filled

with crystals of α -Fe, α -Fe₂O₃ and Fe₃O₄, providing magnetic characteristics to these materials.

Finally, a "spray pyrolysis" apparatus was developed to the CNTs production. This apparatus was high efficient on the synthesis of CNTs starting from a 2.5% in weight ferrocene/benzene solution. Several experimental variables were studied during this step of the work, as the kind of solvent (benzene or xylene), the temperature, the distance of the glass reservoir to the furnace entrance, and the position inside the furnace in which the CNTs were formed. Samples were characterized using several techniques that showed the strong influence of these variables on the structure, homogeneity, purity, graphitization degree and alignment of the obtained CNTs. Similar procedure was conducted starting from a [Fe₃(CO)₁₂] solution, but CNTs were not obtained from this precursor.

A route to thin films of iron oxide was also developed, and these films were good catalysts on the CNTs synthesis starting from benzene as carbon precursor.

1. Introdução

1.1 Formas de carbono

O carbono é um elemento que pode ser encontrado em diversas formas alotrópicas. As principais são o grafite, o diamante e o carbono amorfo, sendo que suas características são bastante diferentes.^[1] Os estudos envolvendo materiais à base de carbono tiveram grande impulso na década de 60, quando uma nova forma alotrópica foi descoberta, sendo denominado carbono branco, produzido durante a sublimação do grafite pirolítico à baixa pressão.^[2]

Em 1985 ocorreu a descoberta de uma nova forma de carbono elementar, o grupo dos chamados fulerenos.^[3] Em sua forma mais comum, esta nova espécie é formada por moléculas contendo 60 átomos de carbono, arranjados em pentágonos e hexágonos originando os chamados *buckyballs*. A partir desta descoberta, as pesquisas cresceram significativamente na tentativa de desenvolver novos métodos de síntese, funcionalização e estudos de propriedades,^[1,3] levando à descoberta de uma série de novas estruturas como os nanotubos de carbono.^[4]

Algumas características das formas alotrópicas do carbono citadas anteriormente serão discutidas brevemente a seguir.

1.2 Grafite e Diamante

O grafite e o diamante são as formas alotrópicas de carbono mais conhecidas e estáveis, igualmente formadas por um arranjo de ligações covalentes entre os átomos de carbono.

A estrutura cristalina do grafite é formada pelo empilhamento de várias camadas, denominadas de folhas de grafeno, onde os átomos de carbono formam uma espécie de colméia (Figura 1). Os átomos de carbono são ligados na folha de grafeno por ligações covalentes, distanciando-se de 1,42 Å, possuindo hibridização sp^2 . A distância entre as folhas é de 3,354 Å, com interações do tipo *van der Waals*, o que permite que uma camada de grafeno deslize sobre a outra, conferindo propriedade lubrificante ao grafite. Além destas características, o grafite é um material opaco e que apresenta boa condutividade elétrica.^[2]

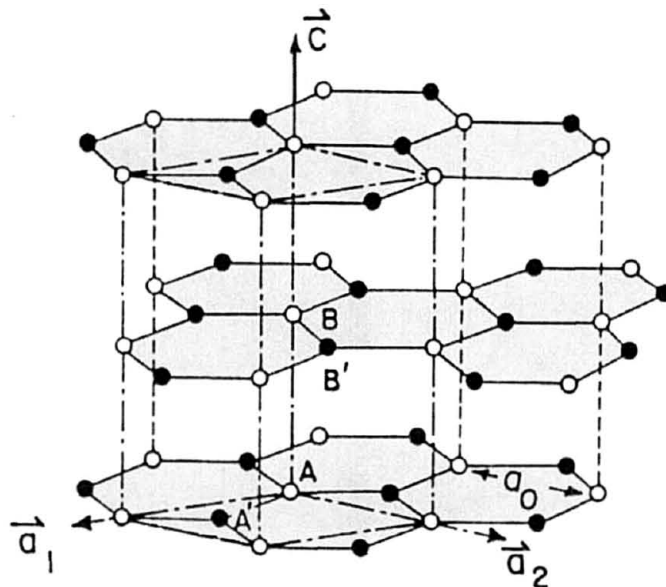


Figura 1: Estrutura cristalina hexagonal de um monocristal de grafite.^[2]

No diamante, os átomos de carbono estão dispostos de maneira diferente: cada átomo se encontra covalentemente ligado a outros quatro átomos em um tetraedro regular, com distância de ligação de 1,54 Å, apresentando hibridização sp^3 (Figura 2). Além disso, o diamante apresenta

outras propriedades diferentes do grafite como por exemplo elevada dureza, transparência e ausência de condução de corrente elétrica.^[2]

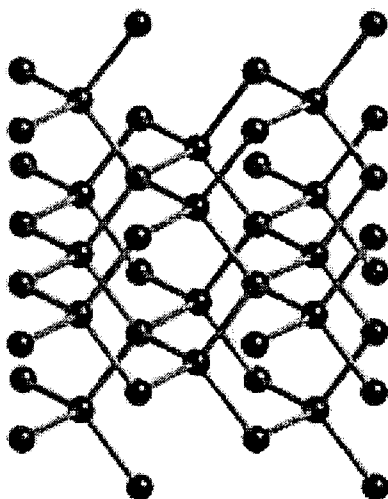


Figura 2: Estrutura cristalina cúbica de um cristal de diamante.

1.3 Fullerenos

Os fulerenos foram descobertos por Kroto e colaboradores^[3], utilizando a técnica de vaporização por laser em um disco de grafite, formando predominantemente uma espécie contendo 60 átomos de carbono, altamente estável devido à estrutura simétrica que consiste de um icosaedro regular truncado, onde os átomos de carbono estão distribuídos em pentágonos e hexágonos, formando uma espécie de bola de futebol (*bucky-balls*), conforme mostrado na Figura 3.^[3]

Kratschmer e colaboradores^[4] produziram grandes quantidades de fulerenos usando o método de arco de corrente em eletrodos de grafite sob alta pressão de hélio. O estudo envolvendo fulerenos tem sido dominado pela estabilidade química na presença de gases reativos,^[5] sua funcionalização e

incorporação de espécies dopantes no interior de sua estrutura. Um exemplo é a reação do C_{60} com metais alcalinos para produzir um sólido apresentando composições do tipo K_3C_{60} . Este composto torna-se um material supercondutor à temperaturas abaixo de 18K.^[5]

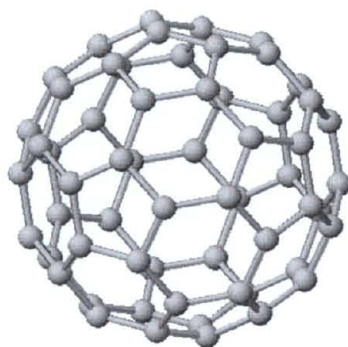


Figura 3: Estrutura molecular do fulereno C_{60} .^[3]

1.4 Carbono desordenado

Carbono desordenado compreende um grande número de espécies à base de carbono, como as chamadas fibras de carbono, carbono ativado, carbono poroso, carbono amorfo e carbono vítreo, que têm em comum a ausência de estrutura cristalina definida. O carbono vítreo é produzido pela degradação lenta e controlada de certos polímeros precursores à temperaturas da ordem de 900-1000 °C. O nome carbono vítreo é dado ao material desordenado que apresenta aparência vítrea quando polido. O material apresenta grande variedade de propriedades que dependem principalmente do precursor polimérico e das condições experimentais do processo de degradação térmica do precursor. A estrutura do carbono vítreo consiste em um emaranhado de fitas gráficas que se assemelha à cadeia polimérica da

qual ele deriva (Figura 4), apresentando poros em sua estrutura, o que confere baixa densidade ao material quando comparado ao grafite. Por ser altamente poroso e quimicamente inerte, o carbono vítreo é um material importante em aplicações nos processos de separação de gases e no preparo de materiais compósitos.^[6,7]

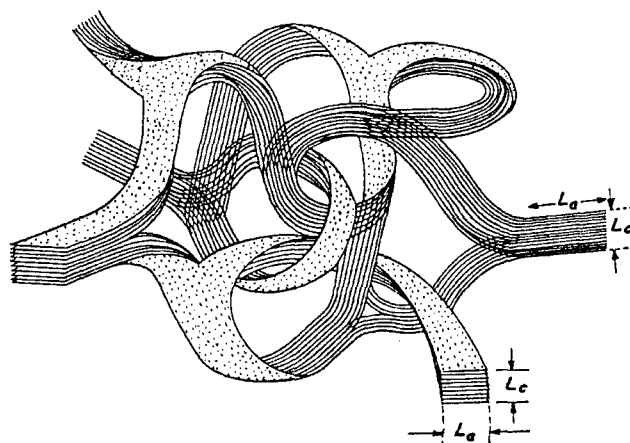


Figura 4: Estrutura esquemática do carbono vítreo.^[2] L_a = dimensão do cristalito ao longo do eixo basal; L_c = dimensão do cristalito ao longo do eixo c.

Os precursores utilizados para produzir carbono vítreo podem ser classificados em dois grupos: os que produzem carbono grafitizável e os que produzem carbono não-grafitizável. A Figura 5 mostra o processo de grafitação desses dois tipos de carbono, sendo que carbono grafitizável é o carbono desordenado (Figura 5-a) que pode ser convertido em grafite após tratamentos térmicos com temperaturas superiores a 3000 °C (Figura 5-b). O carbono não-grafitizável é aquele que não se converte em grafite, mesmo com tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 3000 °C (Figura 5-c e 5-d).

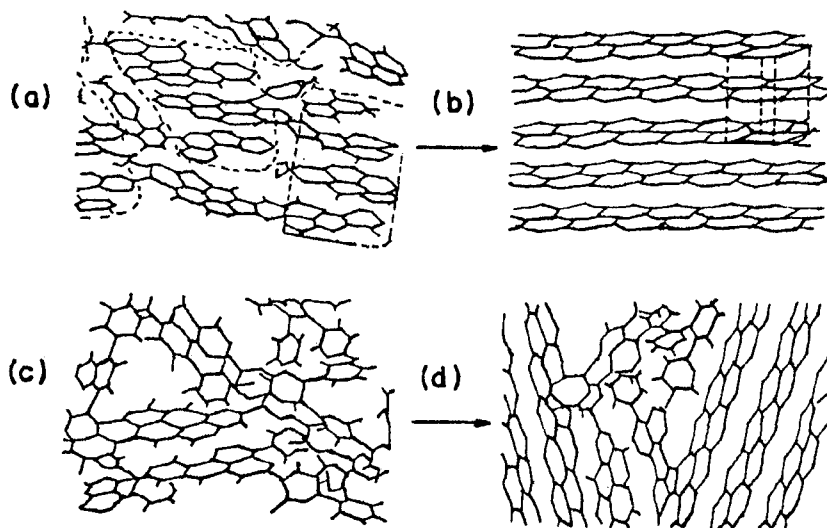


Figura 5: (a) carbono grafitizável que se converte em grafite (b) a altas temperaturas; (c) carbono não grafitizável que não se converte em grafite (d) a altas temperaturas.^[8]

1.5 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NTCs), foram descobertos por lijima em 1991, como produto minoritário da síntese dos fulerenos.^[5] Estes materiais podem ser representados a partir de folha(s) de grafeno enrolada(s) originando estruturas cilíndricas com diâmetros em dimensões nanométricas e comprimentos normalmente da ordem de micrometros. Através de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM), lijima reportou a existência de tubos que foram gerados em um reator pelo método do arco elétrico. Estes tubos, formados pelo enrolamento concêntrico de várias folhas de grafeno, exibiram espaçamento entre as folhas de aproximadamente 3,4 Å, um valor próximo do grafite (3,354 Å). Este pesquisador associou a diferença no espaçamento à curvatura das camadas de grafeno que se enrolam para formar o nanotubo, e

às forças de *van der Waals* atuando sucessivamente entre os cilindros formados.^[5,9] A Figura 6 apresenta os nanotubos de carbono observados inicialmente no trabalho pioneiro de Iijima, com diferente número de camadas concêntricas e diferentes diâmetros internos.

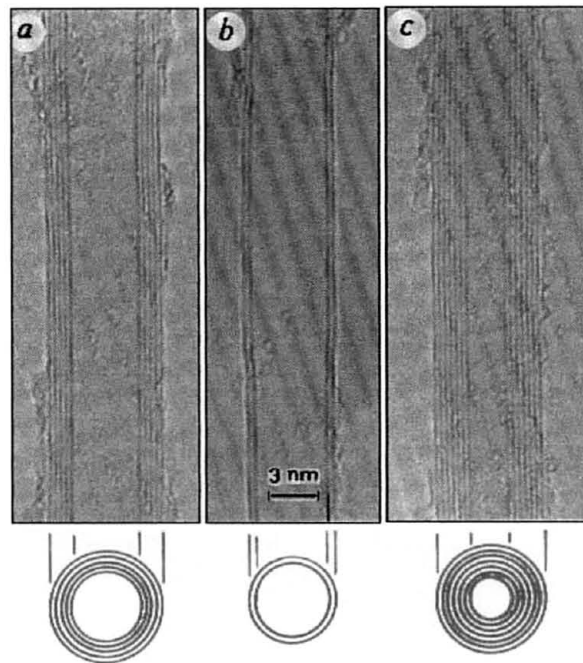


Figura 6: Fotomicrografia obtida através de HRTEM dos NTCs: (a) 5 camadas de grafeno; (b) 2 camadas de grafeno; (c) 7 camadas de grafeno. Abaixo da figura é representada a seção transversal de cada nanotubo.^[5]

Os nanotubos de carbono são divididos em dois tipos: os NTCs de paredes múltiplas (*multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT),^[5] e os NTCs de parede única (*single-walled carbon nanotubes*, SWCNT).^[5] Os MWCNT são constituídos de várias camadas de grafeno concêntricas, sendo que suas propriedades estão diretamente ligadas ao número de camadas e ao seu diâmetro interno.^[5] Os SWCNT são formados a partir de uma única camada de

grafeno. A Figura 7 mostra a estrutura de NTCs de parede única e paredes múltiplas.

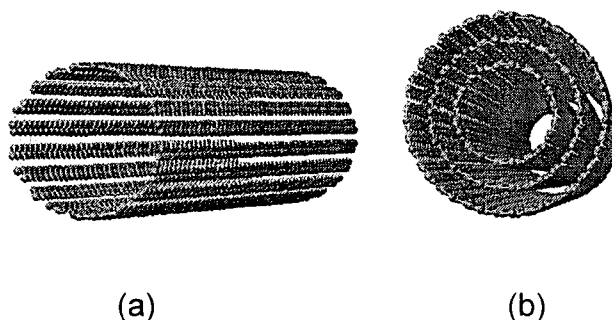


Figura 7: Representação esquemática das formas de NTCs. (a) SWCNT; (b) MWCNT.

1.5.1 A estrutura dos nanotubos de carbono

É possível produzir NTCs de parede única pelo enrolamento de uma folha de grafeno possuindo dois arranjos: quiral e não-quiral. Na geometria não-quiral, a estrutura de colméia, localizada nas extremidades do tubo, é sempre paralela ao eixo do tubo (para esta configuração os tubos formados são denominados *armchair* e *zig-zag*). Na estrutura do tipo *armchair*, duas ligações C-C em lados opostos de cada hexágono são perpendiculares ao eixo do tubo. Quando o arranjo é do tipo *zig-zag*, estas ligações são paralelas ao eixo do tubo (Figura 8 a–b). Outra conformação possível é com as ligações C-C formando um ângulo com o eixo do tubo, sendo que esta estrutura é denominada quiral (Figura 8 c).^[10]

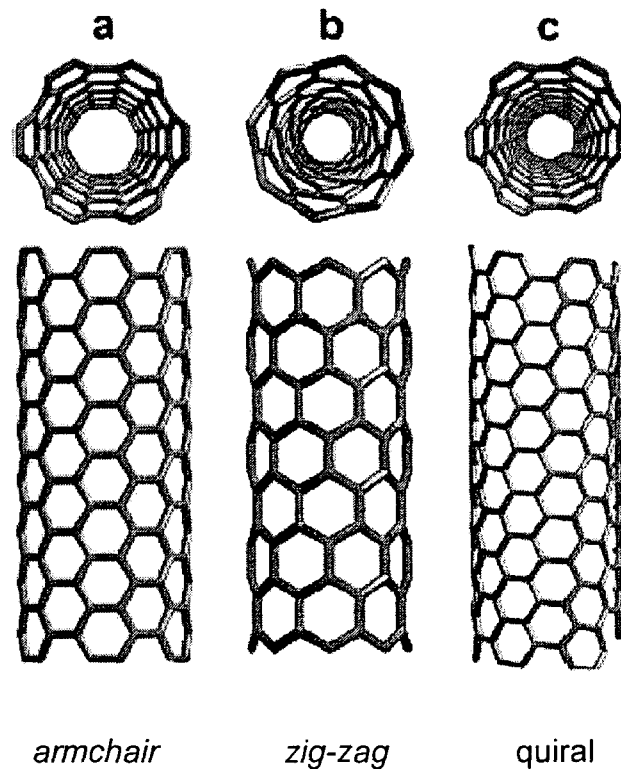


Figura 8: Modelos de SWNTC exibindo diferentes conformações: (a) *armchair*, (b) *zig-zag* e (c) *quiral*.^[10]

Matematicamente, a quiralidade de um NTC pode ser definida em termos de um vetor quiral \mathbf{Ch} ($\mathbf{Ch} = n\bar{\mathbf{a}}_1 + m\bar{\mathbf{a}}_2$), o que também determina o diâmetro d do tubo.^[11,12] Este vetor determina a direção do enrolamento da camada de grafeno, para formar o NTC de tal forma que coincidam dois sítios cristalográficos equivalentes de sua rede hexagonal. O vetor \mathbf{C} , chamado *chiral*, define a posição relativa dos dois sítios e é definido por dois números inteiros (n,m) e pelos vetores unitários da rede hexagonal $\bar{\mathbf{a}}_1$ e $\bar{\mathbf{a}}_2$, como mostrado na Figura 9.

Um exemplo do enrolamento de uma folha de grafeno para formar um NTC é mostrado na Figura 10, onde nota-se o enrolamento da folha no sentido

horizontal do vetor \vec{a}_1 de 10 átomos de carbono ($n = 10$) e zero átomos de carbono no sentido do vetor \vec{a}_2 ($m = 0$).

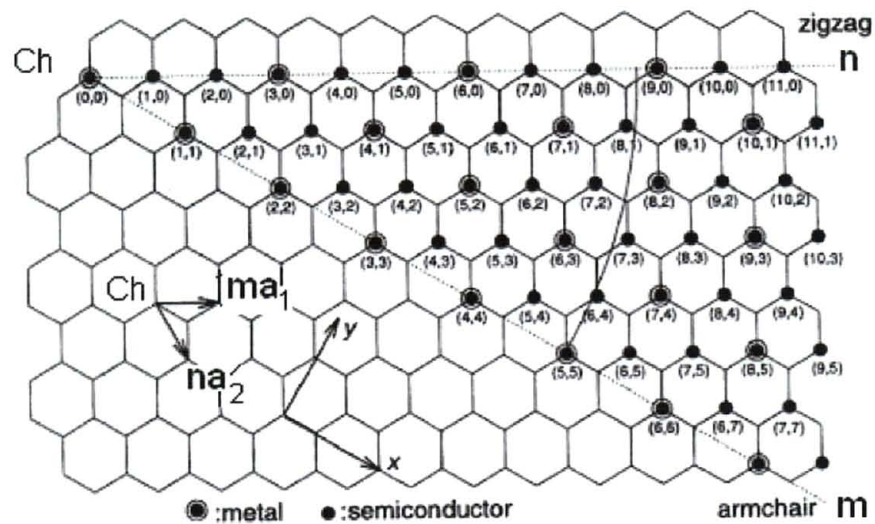


Figura 9: Esquema do enrolamento de uma folha de grafeno para formar os NTCs.^[10]

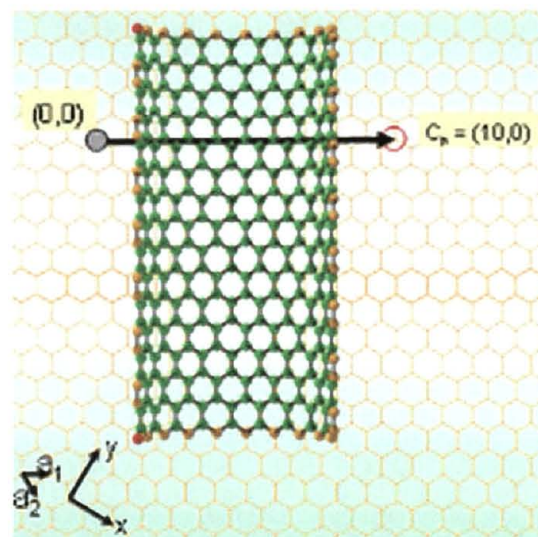


Figura 10: Esquema do enrolamento de uma folha de grafeno para formar um SWCNT (10,0).

Os três tipos de NTCs são, portanto, dependentes dos valores de (n, m) : nanotubos *armchair* tem $n = m$; nanotubos *zig-zag* possuem $m = 0$ e

nanotubos quirais possuem $n \neq m \neq 0$. Um NTC será metálico se $(n - m)$ for um número passível de ser dividido por 3, do contrário será semicondutor. Os nanotubos *armchair* e *zig-zag* têm grupo pontual simétrico D_{nh} ou D_{nd} , dependendo se n é um número par ou ímpar, respectivamente. Os nanotubos quirais têm grupo pontual C_N .^[13]

O diâmetro de um NTC é relacionado com os valores de (n, m) através da relação:

$$d = \frac{a \sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} \quad \text{(equação 1)}$$

Onde $a = 1,42 \times \sqrt{3} \text{ \AA}$ e corresponde à constante de rede da camada de grafeno. O número 1,42 corresponde à distância de ligação C-C para o carbono sp^2 .^[10,13]

Estudos teóricos das propriedades eletrônicas dos NTCs indicam que todos os tubos *armchair* são metálicos, bem como os tubos *zig-zag* que exibem valores $(m-n)$ múltiplos de três ou zero, caso contrário serão semicondutores.^[11,12,14] Em resumo, a condição de transporte metálico para estas estruturas tubulares pode ser expressa como:

$$\frac{(2m+n)}{3} = \text{número inteiro} \quad \text{(equação 2)}$$

O que significa dizer que NTCs de parede única podem ser metálicos ou semicondutores dependendo dos valores de m e n , sem que existam diferenças nas ligações químicas.

1.5.2 Propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono

As propriedades eletrônicas dos NTCs são decorrentes do confinamento quântico dos elétrons no eixo do nanotubo. Na direção radial, os elétrons estão confinados por uma única camada de grafeno, no caso de NTCs de parede única. Conseqüentemente, os elétrons podem se propagar somente ao longo do eixo do nanotubo. O número resultante de bandas de valência e de condução depende efetivamente da circunferência do NTC. A forma e a intensidade mostrada na densidade de estados (DOS) dos tubos são resultantes do confinamento quântico em uma dimensão, o que não é apresentado em um cristal de grafite infinito.^[15] A Figura 11 mostra os diagramas de DOS obtidos para diferentes tipos de SWCNT, onde se observa uma linha pontilhada referente ao nível de Fermi.

O NTC (5,5) é dito *armchair* e apresenta características metálicas. O NTC (7,1) é quiral e apresenta um *gap* de energia pequeno devido a efeitos de curvatura, mas apresenta característica metálica em temperatura ambiente. O NTC (8,0) é *zig-zag* e um semicondutor de *gap* largo.^[14]

Se considerarmos o conjunto de linhas antes e depois do nível de Fermi (Figura 11) como devidas às bandas de valência e de condução, notamos a presença de um *band-gap* (densidade de estados com valor nulo) para o NTC (8,0), caracterizando este nanotubo como semicondutor. Este fato não ocorre nos gráficos de densidade de estados para os NTCs (7,1) e (5,5), que são NTCs metálicos, e é possível observar valores de densidade de estados diferente de zero no nível de Fermi.

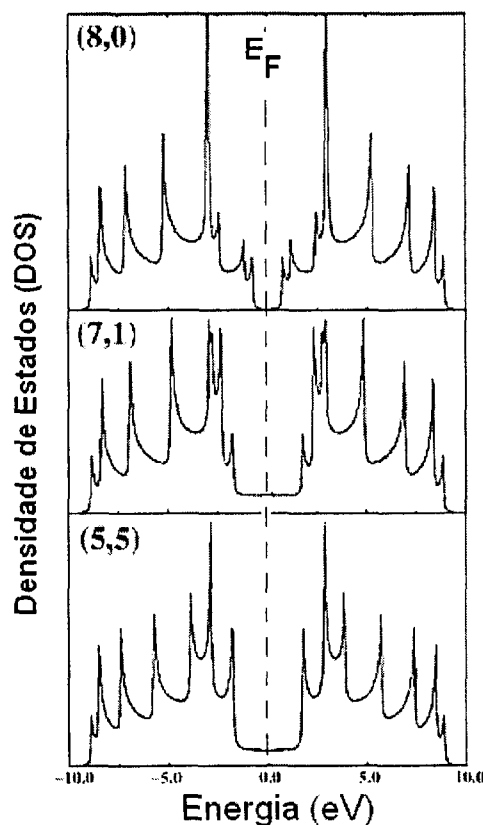


Figura 11: Densidade de estados eletrônicos para nanotubos (5,5) *armchair*, (7,1) quiral e (8,0) *zig-zag*.^[14]

Muitas vezes, NTCs exibem defeitos, como arranjos entre átomos de carbono formando pentágonos e heptágonos, vacâncias ou dopantes, que modificam drasticamente as propriedades eletrônicas, sendo estas muito mais complexas do que para NTCs perfeitos. A introdução de defeitos na rede de carbono é interessante para as propriedades intrínsecas do material.^[15] É importante mencionar que regiões que contêm pentágonos possuem uma maior reatividade química quando comparada com uma rede hexagonal pura. Este efeito foi observado experimentalmente durante a oxidação de NTCs à aproximadamente 750 °C.^[16] Em 1992, Mackay e Terrones^[17] mostraram a presença de anéis heptagonais de carbono, introduzindo curvatura aos NTCs.

Um ano mais tarde, Iijima e colaboradores^[18] reportaram o fenômeno da curvatura em NTCs com base na presença de pentágonos e heptágonos.

De Heer e colaboradores^[19,20] realizaram medidas de condutividade elétrica em bandos de NTCs alinhados, mostrando que os materiais comportam-se como fios e exibem anisotropia com respeito às propriedades de transporte.

Medidas de NTCs de camadas múltiplas isolados mostraram que estes podem exibir caráter metálico ou semicondutor. Estes resultados são os primeiros a sugerir que a diferença na geometria, (por exemplo: defeitos, quiralidade, diâmetro, etc) e o decréscimo de cristalinidade (imperfeição na rede hexagonal) de estruturas tubulares são as responsáveis por estas respostas eletrônicas.^[21, 22]

Terrones e colaboradores^[23,24] utilizaram o feixe de elétrons de um microscópio eletrônico de transmissão para irradiar NTCs produzindo defeitos e junções, possibilitando a sua aplicação em diversos tipos de dispositivos. O feixe do microscópio produz junções com diversas geometrias (X, Y e T), sendo que estas são estáveis após o processo de irradiação. Para estudar a relevância das nano-estruturas geradas, vários modelos foram criados e percebeu-se que junções entre NTCs metálicos e semicondutores podem atuar como diodos, ou ainda junções de configuração mais exótica podem atuar como diferentes dispositivos em nano escala.

1.5.3 Propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono

Os NTCs exibem propriedades mecânicas muito interessantes. As ligações químicas C-C em uma camada de grafeno provavelmente são as mais

fortes conhecidas na natureza, portanto, é esperado que os NTCs tenham propriedades mecânicas excepcionalmente boas, com significativo potencial para aplicações em materiais compósitos. Alguns dos parâmetros importantes que caracterizam as propriedades mecânicas dos NTCs incluem medidas de constante elástica, módulo de Young, entre outras. A primeira tentativa de se determinar o módulo de Young de um NTC de paredes múltiplas foi realizada por Treacy e colaboradores^[25] que mediram dentro de um microscópio eletrônico de transmissão a amplitude das vibrações térmicas de um único NTC. Os autores demonstraram que estas estruturas possuem um módulo de Young médio de 1 e 1,8 Tpa, muito maior do que as fibras de carbono comerciais que possuem tal valor em torno de 800 Gpa.

Zhu e colaboradores^[26] aplicaram altas tensões (<50 Gpa) a temperatura ambiente, usando ondas de choque, em NTCs de paredes múltiplas e notaram que estas estruturas não quebram, mas sofrem colapso.

Através de demonstrações teóricas, Gao e colaboradores^[27] mostraram que as propriedades mecânicas de NTCs de parede única são dependentes do diâmetro, e estimaram o módulo de Young teórico dos NTCs de aproximadamente 1 nm de diâmetro, na faixa de 0,6 – 0,7 Tpa. Medidas realizadas em NTCs produzidos através de pirólise, que possuem maior quantidade de defeitos devido ao processo de fabricação, revelaram valores de módulo de Young mais baixos, uma vez que este parâmetro depende da cristalinidade e do número de defeitos na estrutura.^[28]

1.5.4 Propriedades fônon e espectroscopia Raman

Fônons são as vibrações de modos normais quantizadas que afetam muitos processos em sistemas de matéria condensada, inclusive propriedades mecânicas, térmicas e de transporte. Os fônons fazem um papel importante como portadores de energia térmica em processos de condução térmica e em propriedades termodinâmicas, como a capacidade calorífica, fenômenos de magneto-transporte e termoeletricidade. Os fônons, pela interação com os elétrons, também podem mediar interações e emparelhamento entre elétrons, dando origem à supercondutividade. Estes fenômenos são mais interessantes em SWCNT, devido à possibilidade de se poder estudá-los em uma dimensão com detalhes em um NTC de parede única, que pode ser considerado como uma folha de grafeno bidimensional enrolada. As relações de dispersão de elétron nestas estruturas são relacionadas tipicamente ao grafeno. Dos modos de fônon de baixa-energia, só o modo de respiração radial (RBM), onde todos os átomos de carbono estão vibrando em fase na direção radial, foi estudado experimentalmente. O RBM é característico para NTCs de parede única e não acontece para outros sistemas de carbono. O modo de respiração radial foi de grande importância para a identificação da presença de NTCs de parede única em amostras que contêm outros materiais de carbono.^[14]

Uma maneira experimental de se diferenciar os diversos tipos de NTCs é através da espectroscopia Raman, uma vez que o número de modos ativos depende somente do tipo de NTC e não do seu diâmetro. A Tabela I apresenta os modos esperados no espectro Raman para os NTCs de parede única, de acordo com os valores de (n, m) .^[13]

Rao e colaboradores^[29] mostraram que o modo de respiração radial (RBM) dos NTCs observado nos espectros Raman na região de 180 cm^{-1} é dependente da excitação do laser, e que os modos ativos entre 1500 e 1600 cm^{-1} (associados com o estiramento da ligação C-C) dependem do diâmetro e da quiralidade do NTC. A frequência do RBM para NTCs de paredes únicas é inversamente proporcional ao diâmetro do NTC (A frequência desloca-se para maiores ou menores valores com o aumento ou diminuição do diâmetro do NTC) e independem da quiralidade.

Tabela I: Modos vibracionais ativos para diferentes tipos de SWCNT.^[13]

Estrutura do NTC	Grupo de ponto	Modos ativos Raman	Modos ativos IV
<i>Armchair</i> n par	Dnh	$4 A_{1g} + 4 E_{1g} + 8 E_{2g}$	$A_{2u} + 7 E_{1u}$
<i>Armchair</i> n ímpar	Dnd	$3 A_{1g} + 6 E_{1g} + 6 E_{2g}$	$2 A_{2u} + 5 E_{1u}$
<i>Zig-zag</i> n par	Dnh	$3 A_{1g} + 6 E_{1g} + 6 E_{2g}$	$2 A_{2u} + 5 E_{1u}$
<i>Zig-zag</i> n ímpar	Dnd	$3 A_{1g} + 6 E_{1g} + 6 E_{2g}$	$2 A_{2u} + 5 E_{1u}$
<i>Quiral</i> n \neq m \neq 0	C_N	$4 A + 5 E_1 + 6 E_2$	$4 A + 5 E_1$

O espectro Raman, principalmente de NTCs de parede única, tem-se mostrado de especial valor para a caracterização de amostras contendo estas estruturas.^[29,30] O espectro de um “bando” de NTCs de parede única exibe características dominantes, como mostrado na Figura 12.^[27] Os modos de respiração radial (RBM) aparecem como uma banda em 186 cm^{-1} para uma

energia de laser de $E = 2,41$ eV e distribuição de diâmetro dos tubos de aproximadamente $1,36 \pm 0,20$ nm. Bandas de vibrações tangenciais que aparecem na faixa de $1520 - 1620$ cm^{-1} (mostrado no detalhe da Figura 12) são chamadas de bandas G, uma vez que estão relacionadas ao modo vibracional do grafite em duas dimensões.

A Figura 12 indica que para NTCs de parede única a banda G é formada por um envelope onde duas bandas se destacam: uma em 1593 cm^{-1} (G+) e outra em 1567 cm^{-1} (G-). A banda G+ é associada com vibrações dos átomos de carbono no plano ao longo do eixo do NTC, e sua frequência é sensível à transferência de carga pela adição de dopantes ao NTC. Em contrapartida, a banda G- é associada com vibrações dos átomos de carbono no plano na direção da circunferência do NTC, e seu formato de linha é altamente sensível se o NTC é metálico ou semicondutor.^[31,32] Além destas duas bandas mais intensas (1593 cm^{-1} e 1567 cm^{-1}), que surgem de fônons com simetrias A e E_1 , duas outras bandas de menor intensidade (1526 cm^{-1} e 1606 cm^{-1}) estão associadas aos fônons de simetria E_2 . Fônons com simetria A, E_1 e E_2 podem ser distinguidos uns dos outros pelo uso de experimentos envolvendo Raman polarizado.^[33, 34]

Os espectros Raman de NTCs de parede única trazem ainda a banda D, que aparece próximo de 1347 cm^{-1} (Figura 12), originária dos modos de desordem induzida do grafite, e sua segunda harmônica, a banda G', aparece devido a um processo de dupla ressonância, surgindo em aproximadamente $2\omega_D$ (~ 2700 cm^{-1}).^[35]

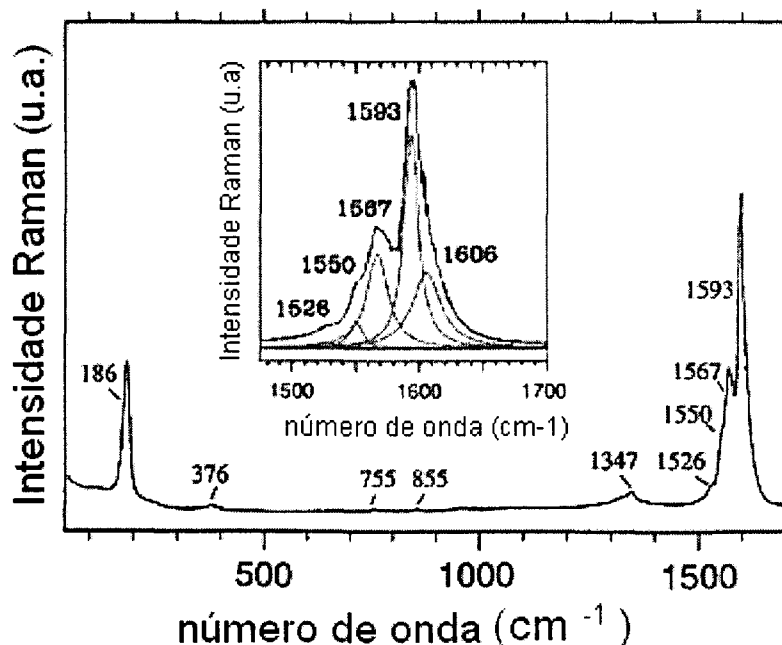


Figura 12: Espectro Raman experimental de um bando de NTCs de parede única utilizando laser de 2,41 eV (514,5 nm). O detalhe mostra uma expansão do espectro na faixa de 1480 –1700 cm⁻¹.^[30]

As intensidades para o processo Raman ressonante podem ser tão elevadas que é possível observar o espectro Raman de um NTC de parede única individual, como mostrado em Figura 13, onde as diferenças nos espectros da banda G entre NTCs semicondutores e metálicos podem ser vistas.^[36]

As frequências dos modos RBM também são úteis para determinar o diâmetro de NTCs de parede única, através da relação, válida para NTCs depositados em substratos de silício:

$$\omega_{\text{RBM}} (\text{cm}^{-1}) = 248/d_t (\text{nm}) \quad \text{(equação 3)}$$

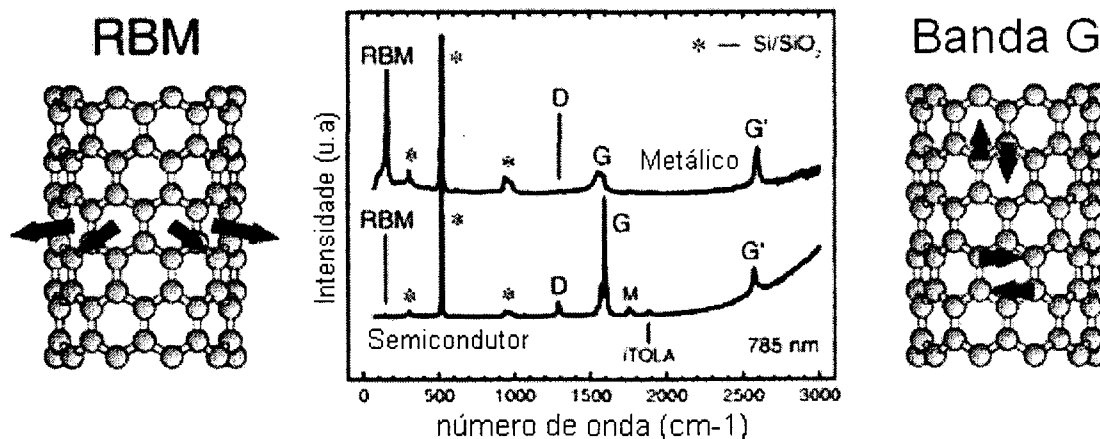


Figura 13: Espectros Raman de NTCs de parede única, metálico (topo) e semicondutor (abaixo), obtidos com laser de 785 nm, mostrando as bandas RBM, D, G e G'. As ilustrações indicam como atuam as vibrações.^[36,37]

Devido à simplicidade da estrutura geométrica dos NTCs, a análise detalhada dos espectros Raman traz muitas informações sobre as relações de dispersão de fônon, e informações sobre o enrolamento dos NTCs.^[38]

Devido ao largo diâmetro dos tubos externos de NTCs de paredes múltiplas, e também ao fato de que estas estruturas contém um conjunto de NTCs com diâmetros variados, muitas das características que distinguem o espectro Raman de NTCs de paredes únicas do espectro do grafite não são evidentes em NTCs de paredes múltiplas. Por exemplo, os modos RBM associados com o pequeno diâmetro dos tubos raramente são observados em NTCs de paredes múltiplas, sendo estes detectados somente quando uma boa condição de ressonância é estabelecida. Este, entretanto, não é um resultado usual, uma vez que este sinal para tubos de diâmetro largo é normalmente muito fraco para ser observado.^[39]

A abertura da linha em G^+ e G^- raramente ocorre para NTCs de paredes múltiplas, e quando ocorre é normalmente devido ao fato de existirem NTCs isolados na amostra ou ainda devido ao efeito de distribuição de tamanho que estes tubos apresentam.

Com relação à banda G, a característica predominante em NTCs de paredes múltiplas é que esta ocorre com uma única banda com formato de linha assimétrico, próximo da frequência da banda G do grafite, em aproximadamente 1582 cm^{-1} . Para NTCs de paredes múltiplas isolados que contém tubos internos com pequeno diâmetro, é possível observar o efeito de múltipla abertura da banda G quase que mais claro do que para NTCs de paredes únicas.^[39]

A região de frequência entre 2000 e 3000 cm^{-1} do espectro Raman de MWCNT é composta por duas bandas principais, uma mais fraca em aproximadamente 2450 cm^{-1} e outra bem mais intensa com frequência entre 2650 e 2700 cm^{-1} , dependendo da energia de excitação do laser. Esta banda é conhecida como banda G' .^[40] A banda G' dos nanotubos de carbono se origina de um processo de dupla ressonância envolvendo o espalhamento do fóton por dois fônons do nanotubo.^[41]

1.6 Métodos de preparação

1.6.1 Arco elétrico

Este é o método mais utilizado na síntese de NTCs, uma vez que produz grandes quantidades destas estruturas. Tal método consiste em aplicar alta corrente em eletrodos cilíndricos de grafite submetidos à alta pressão de

hélio.^[5] A Figura 14 traz um esquema do aparato utilizado para esta síntese.^[42] Os NTCs são formados na superfície do cátodo, sendo encontrados em maior quantidade na região central deste eletrodo, apresentando-se na forma de agulhas com diâmetros nanométricos e comprimento na ordem de micrômetros.^[5] O parâmetro mais importante na produção de NTCs por este método é a pressão de hélio utilizada no reator, sendo a quantidade de material formada diretamente dependente da pressão deste gás. Observa-se maior quantidade de NTCs quando se utiliza pressões de aproximadamente 500 Torr, sendo que abaixo de 100 Torr não é observada a formação dos NTCs.

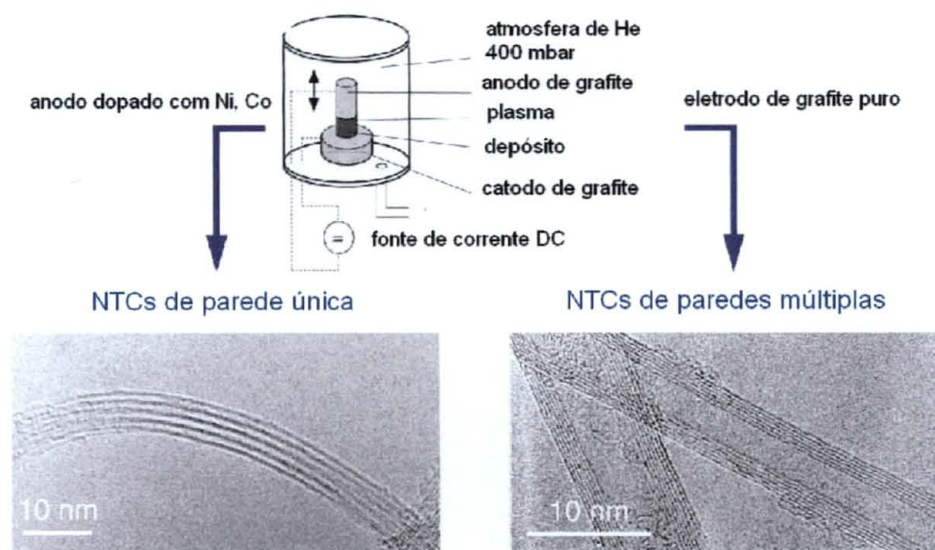


Figura 14: Esquema do processo de produção de NTCs pelo método de arco elétrico.

Além de NTCs de parede múltipla, NTCs de parede única podem ser produzidos também usando o método de arco elétrico, se um catalisador metálico (como $\text{Fe}^{[43]}$ ou misturas $\text{Fe-Co-Ni}^{[44]}$) é adicionado ao processo.

O método de arco normalmente envolve eletrodos de grafite de alta-pureza, pós de metal, (para a produção de NTC de parede única), e gases He

e Ar de alta pureza. Assim os custos associados com a produção dos NTCs são muito altos. Embora a cristalinidade do material também seja alta, não há nenhum controle sobre as dimensões (comprimento e diâmetro) dos tubos. Além disso, subprodutos como partículas de grafite poliédrico (no caso de NTCs de paredes múltiplas), partículas de metal encapsuladas (para NTCs de parede única), e carbono amorfo também são formados.^[10]

1.6.2 Vaporização por laser

Outra técnica bastante utilizada para a produção de NTCs é a vaporização de grafite puro por laser de alta-potência (tipo Nd-YAG), em um forno à 1200 °C em atmosfera de argônio (Figura 15).^[45] Para gerar SWCNTs através desta técnica, é necessário adicionar partículas de metal com o grafite. Thess e colaboradores^[46] foram os primeiros a obter NTCs de parede única usando grafite-Co-Ni. Na época os autores afirmaram que bandos de NTCs foram formados, como mostra a Figura 16 a-b, com NTCs de até 1,38 Å de diâmetro, e quiralidade *armchair*. Posteriormente, descobriu-se que esta quiralidade não era correta.

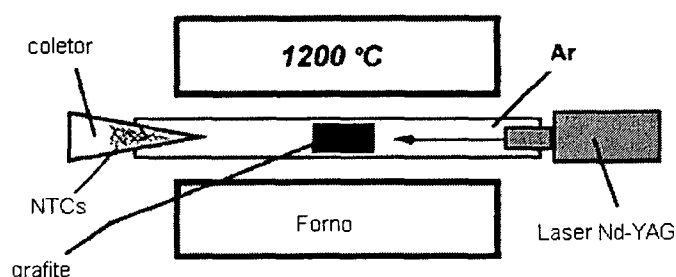


Figura 15: Aparato experimental para a produção de NTCs usando vaporização por laser.^[10]

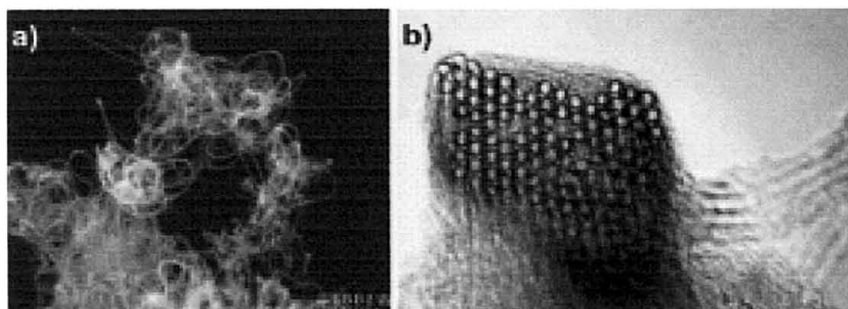


Figura 16: (a) Imagem de MEV de bando de NTCs de parede única produzido por vaporização por laser; (b) Imagem de MET de uma seção transversal de um bando de NTCs mostrando vários tubos de aproximadamente o mesmo diâmetro (1,38 Å).^[10]

Qin e Iijima^[47] tentaram repetir as experiências executadas por Thess e colaboradores, porém, eles obtiveram tubos com diâmetros de aproximadamente 1,22 Å e só menos que 20% dos tubos possuíam a quiralidade *armchair*, o que indica que é difícil de reproduzir estas experiências de laser, mesmo quando se utiliza condições semelhantes.

Também é possível produzir NTCs de parede única usando um laser de CO₂ focalizado em um alvo de grafite contendo partículas metálicas na ausência de um forno.^[48, 49] Neste contexto, determinou-se que Ar e N₂ eram as melhores atmosferas para gerar NTCs de parede única, considerando que foram obtidas apenas pequenas quantidade de tubos. Dillon e colaboradores^[50] notaram que o diâmetro dos tubos depende da potência do laser.

A técnica de laser não é economicamente vantajosa porque o processo envolve alvos de grafite de alta pureza, e lasers de alta potência (em alguns casos são requeridas duas linhas de laser). Além disso, a quantidade de NTCs que pode ser produzida por dia não é tão alta quanto o método de arco elétrico.

1.6.3 Método HIPCo

O método HIPCo é utilizado para produzir NTCs de paredes únicas em grandes quantidades através de um processo contínuo em fase gasosa, utilizando CO como fonte de carbono e Fe(CO)₅ como precursor contendo o átomo catalisador. O produto da decomposição térmica deste precursor reage produzindo *clusters* de ferro em fase gasosa. Estes *clusters* atuam como núcleos para crescer os NTCs, sendo que o carbono sólido é produzido por desproporcionamento de CO através da reação:^[51]



esta reação ocorre cataliticamente sobre a superfície das partículas de ferro. A temperatura utilizada durante o processo varia de 800 a 1200 °C, e a pressão de CO necessária é superior a 10 atm. O diâmetro dos NTCs podem variar de acordo com as variáveis utilizadas no processo. Nikolaev e colaboradores^[51] produziram NTCs por este processo e observaram um diâmetro médio dos tubos de 0,7 nm, que foram produzidos controlando a pressão de CO utilizada (10 atm) em temperatura de 1200 °C. Atualmente, esta é a técnica que produz SWCNT com maior controle, pureza e homogeneidade, mas tem um alto custo associado, além do risco de se trabalhar a pressões elevadas.

1.6.4 Decomposição catalítica de hidrocarbonetos

O método da decomposição catalítica vem sendo largamente aplicado na obtenção de NTCs. Este método oferece rotas nas quais os principais parâmetros (como por exemplo, o diâmetro dos tubos) são mais fáceis de

serem controlados do que quando os outros métodos de síntese são utilizados, e consiste da pirólise, em atmosfera inerte ou redutora, de um hidrocarboneto precursor de carbono (como, por exemplo, metano, benzeno, acetileno, naftaleno, etileno, etc), em condições adequadas de temperatura e taxa de aquecimento e atmosfera, sobre um catalisador metálico (Co, Ni, Fe, Pt e Pd), cujas partículas atuam como nucleantes para o crescimento dos NTCs.^[52] Esta decomposição pode ser realizada em um reator de CVD (*chemical vapor deposition*), onde os NTCs são formados e depositados sobre um substrato adequado. Este tem sido considerado um método de produção em massa de NTCs.^[52] Este método pode ser realizado através de duas rotas principais: i) usando o catalisador suportado em um substrato e previamente adicionado ao forno reacional, ou ii) utilizando um catalisador gerado *in situ* juntamente com a fonte de carbono. Neste último procedimento, geralmente são utilizados metallocenos ou ainda $\text{Fe}(\text{CO})_5$ como fontes de metais.

Li e colaboradores^[53] descreveram a obtenção de NTCs através do método CVD na presença de nanopartículas de ferro (com tamanho variando entre 1 e 5 nm) usados como catalisador. Tais pesquisadores observaram que o diâmetro médio dos NTCs formados era diretamente dependente do diâmetro das nanopartículas do catalisador presente no processo, e uma vez que se pode controlar o tamanho das nanopartículas, consegue-se então obter NTCs com tamanho controlado.

Utilizando substrato de sílica, Sato e colaboradores^[54] prepararam NTCs de paredes múltiplas alinhados pelo método CVD. Primeiramente, partículas de níquel foram suportadas sobre o substrato, e o diâmetro dos tubos formados foram diretamente dependentes do diâmetro das partículas.^[54]

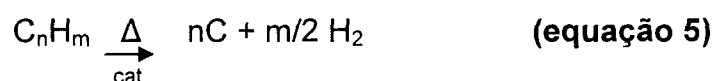
Outra maneira de se realizar a produção de NTCs através do processo CVD é utilizar o precursor de carbono e o catalisador em solução. Desta maneira, durante o processo de pirólise, carbono e espécies metálicas são simultaneamente formados na fase gasosa, proveniente da vaporização ou decomposição de precursores previamente misturados. A formação dos NTCs se dá pela co-deposição de carbono e das espécies metálicas (catalisadores) sobre um substrato adequado.^[55] Liu e colaboradores^[56] estudaram a pirólise de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em solução de pentano e observaram que diferentes materiais à base de carbono, entre eles os NTCs, são formados em diferentes regiões do reator, devido às diferentes temperaturas. Foram obtidos NTCs alinhados quando a quantidade de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ utilizada foi elevada. De maneira análoga Sen e colaboradores^[57] produziram NTCs de paredes únicas pela pirólise de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ na presença de CO e benzeno. Esta técnica resultou na produção de quantidades grandes de bandos destes NTCs.

Dai e colaboradores^[58] relataram a geração de NTCs por processos termolíticos envolvendo partículas de molibdênio juntamente com CO à 1200 °C, com diâmetro médio de 1-5 nm. Vários grupos exploraram o processo CVD para gerar grandes quantidades de NTCs. O grupo de Rao^[59] usou a pirólise de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em uma atmosfera de Ar/H_2 à 1100 °C.

Através desta rota, é possível gerar NTCs de parede única ou múltiplas, usando a pirólise de várias fontes de carbono na presença de diferentes metais ou ligas.^[60,61,62,63,64]

1.7 Mecanismo de crescimento de nanotubos de carbono

Vários grupos de pesquisa têm proposto mecanismos que justifiquem a formação de filamentos de carbono por processos pirolíticos. Sabe-se que a formação de NTCs por estas rotas só é possível com a utilização de catalisadores metálicos. Assim, a fonte precursora de carbono (normalmente um hidrocarboneto) entra em contato com o catalisador e sofre decomposição, de acordo com a equação abaixo:



Quando se utiliza um catalisador suportado em um substrato, é importante observar o tipo de interação que ocorre entre o substrato e o metal catalisador, pois esta tem papel fundamental no mecanismo de crescimento dos NTCs. O mecanismo conhecido como *root-growth* ocorre quando existe uma forte interação entre o substrato e o metal. Se a interação é fraca, recebe o nome de *tip-growth* e os NTCs são formados entre o catalisador e o substrato. A Figura 17 mostra os tipos de mecanismo de crescimento descritos acima.

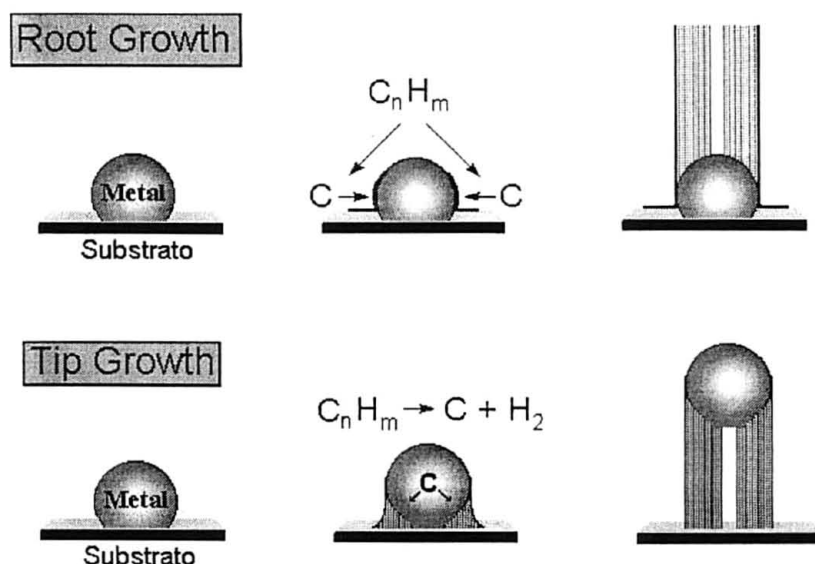


Figura 17: Representação esquemática dos mecanismos de formação de NTCs através da decomposição de hidrocarbonetos sobre nanopartículas catalisadoras.^[65]

Sabe-se que os metais mais eficientes para catalisar a síntese de NTCs são ferro, cobalto e níquel, devido às suas características. No início do processo, as moléculas do hidrocarboneto ligam-se à superfície do catalisador, interagindo com o metal através da doação de densidade eletrônica. Sendo assim, a estrutura eletrônica do hidrocarboneto sofre mudança para que a dissociação ocorra.^[65-69] Os metais de transição são capazes de interagir com os hidrocarbonetos através de seus orbitais d vazios. As propriedades que contribuem para que estes metais possam romper as ligações do precursor de carbono são o grau de desocupação e localização da banda d , e o acoplamento que ocorre entre a banda d do metal e os orbitais do hidrocarboneto. Assim, a habilidade do metal promover a dissociação do hidrocarboneto está ligada diretamente com a sua estrutura eletrônica. Através

deste fato, foi observado que o ferro possui melhor efeito catalisador do que o cobalto e o níquel.^[65-69]

Os átomos de carbono que são formados através da decomposição do hidrocarboneto se difundem através do metal. Desta forma, a solubilidade do carbono no metal é de fundamental importância no processo de crescimento dos NTCs. Através da difusão dos átomos de carbono no metal, ocorre uma saturação que leva à formação de carbetos. Alguns autores acreditam que é a partir desse intermediário que ocorre o crescimento dos NTCs.^[65-69] Como o crescimento ocorre a partir da partícula catalisadora, características como tamanho, dispersão, forma, estrutura e propriedades físicas do catalisador serão fatores determinantes nas características dos NTCs formados. O tamanho da partícula do catalisador irá determinar o diâmetro do tubo formado, sendo que este será de aproximadamente o mesmo diâmetro apresentado pela partícula de catalisador.^[70]

1.8 Purificação de nanotubos de carbono

NTCs podem ser separados do catalisador e de outras formas de carbono geradas durante o processo através de técnicas de oxidação.^[16] Este método é desvantajoso porque mais de 95% do material de partida é destruído, e os NTCs restantes se tornam mais reativos devido à presença de *dangling bonds* (ligações incompletas, pendentes). Para eliminar estas ligações é necessário o uso de alta temperatura (~2800 °C). Uma maneira de se determinar a pureza de uma amostra de carbono é através de análise termogravimétrica (ATG) sob atmosfera oxidante. Diferentes formas de carbono têm diferentes temperaturas de oxidação. A Figura 18 mostra uma curva de

ATG de uma amostra de NTCs de paredes múltiplas. Notou-se que o começo de perda de massa acontece à $\sim 700^{\circ}\text{C}$. A perda de massa ocorre rapidamente e, em aproximadamente 860°C , os NTCs são completamente oxidados a CO e CO_2 . O C_{60} , por exemplo, é menos resistente à oxidação. A Figura 18 compara a perda de massa em função da temperatura de amostras de NTCs e C_{60} .

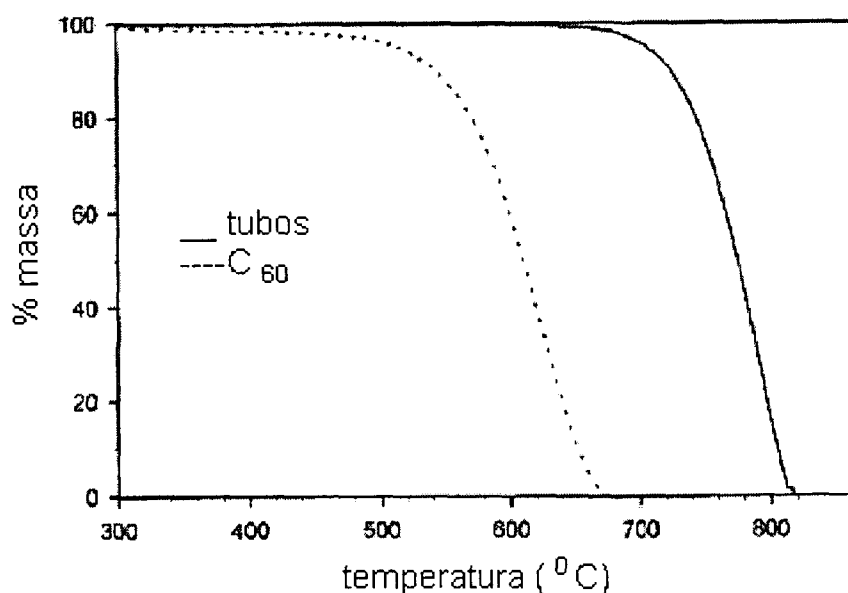


Figura 18: Análise termogravimétrica (ATG) de NTCs de múltiplas camadas e C_{60} . Os NTCs são claramente mais resistentes à oxidação quando comparados ao C_{60} .^[10]

Como pode ser observado, NTCs constituem um das formas mais resistentes de carbono para oxidação. Porém, métodos não destrutivos para separar NTCs de outros materiais a base de carbono foram também descritos. Estes métodos envolvem o uso de suspensões coloidais de tubos/partículas, dispersos junto com agentes surfactantes, que previnem a agregação. Filtrações subseqüentes das suspensões, usando filtros porosos e

cromatografia de exclusão de tamanho, são usadas para fazer a separação dos NTCs puros.^[71-72]

Outras técnicas que envolvem ultra-som também foram reportadas. Dujardin e colaboradores^[73] descreveram uma técnica eficiente e simples para purificar NTCs de parede única, removendo carbono amorfo e partículas metálicas. O processo envolve a ebulição dos NTCs em soluções aquosas de ácido nítrico. Colomer e colaboradores^[74] realizaram purificação similar em ácido fluorídrico, seguido por um tratamento de oxidação, usando permanganato ou ar.

Eklund e colaboradores^[75] descreveram uma técnica para purificar NTCs de parede única que envolve microondas, seguido de tratamento com ácido clorídrico. O método permite a remoção de metal residual a um nível inferior a 0,2% em massa.

Strong e colaboradores^[76] apresentaram um método de limpeza e avaliação da pureza de NTCs de parede única produzidos pelo método HiPCo, através de diversas técnicas de análise. Porro e colaboradores^[77] realizaram a purificação de NTCs crescidos por CVD através de tratamentos ácido e básico, sendo que os resultados mostraram a presença de grupos carboxílicos na superfície dos NTCs tratados com uma mistura $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, podendo estes ser usados como nano-sensores biológicos.^[77]

É importante notar que estes métodos alteram a superfície estrutural dos nanotubos, o que pode resultar em mudanças abruptas no transporte eletrônico e nas propriedades mecânicas. Então, processos realizados em uma única etapa visando produzir NTCs puros têm sido o objetivo de vários grupos de pesquisa, de forma a evitar a necessidade de processos futuros de purificação.

1.9 Algumas aplicações para nanotubos de carbono

1.9.1 Fontes de emissão de elétrons

Quando um potencial é aplicado entre uma superfície contendo NTCs e um ânodo, elétrons são facilmente emitidos, devido a efeitos de curvatura^[78,79] e/ou à presença de *dangling bonds* das pontas oxidadas nos NTCs.^[80,81] Usando este princípio, NTCs podem ser usados como fontes eficientes de emissão de elétrons para a fabricação de múltiplos dispositivos eletrônicos (Figura 19), painéis com displays finos,^[80,82] fontes luminosas intensas,^[82,83,84] e fontes para raios X.^[85,86] As vantagens de usar NTCs como dispositivos de emissão de elétron são: emissão de campo estável por períodos de tempo prolongados, longo tempo de vida dos componentes, altas densidades de corrente, e ausência da necessidade do uso de ultra-altovácuo. Em particular, foi possível alcançar altas densidades de corrente como 4 A.cm^{-2} .^[83]

As vantagens de telas de NTCs sobre as de cristal líquido são baseadas em um baixo poder de consumo, intenso brilho, ângulo de visão mais largo, resposta rápida e uma gama de temperaturas operacionais.^[83,84] A empresa Samsung possui protótipos coloridos baratos produzidos a partir de NTCs (9-polegadas).^[87,88] Também foi demonstrado experimentalmente que lâmpadas construídas a partir de NTCs são relativamente baratas de fabricar e exibem tempos de vida de aproximadamente 8000 h, além de alta eficiência, sendo superiores à lâmpadas de fósforo e às lâmpadas incandescentes.^[83,84]

Charlier e colaboradores^[89] relataram que NTCs de camadas múltiplas dopados com boro poderiam exibir emissão de campo maior do que os NTCs sem a presença deste elemento. Este fenômeno é devido ao aumento da

densidade de estados perto do nível de Fermi, decorrente da presença dos dopantes de B. Além disso, cálculos *ab initio* demonstraram que a função trabalho de NTCs dopados com boro é muito mais baixa (1.7 eV) que a observada em NTCs não-dopados. NTCs dopados com nitrogênio poderiam também exibir emissão de elétron com maior eficiência, prometendo avanços nesta área.^[83,84, 86]

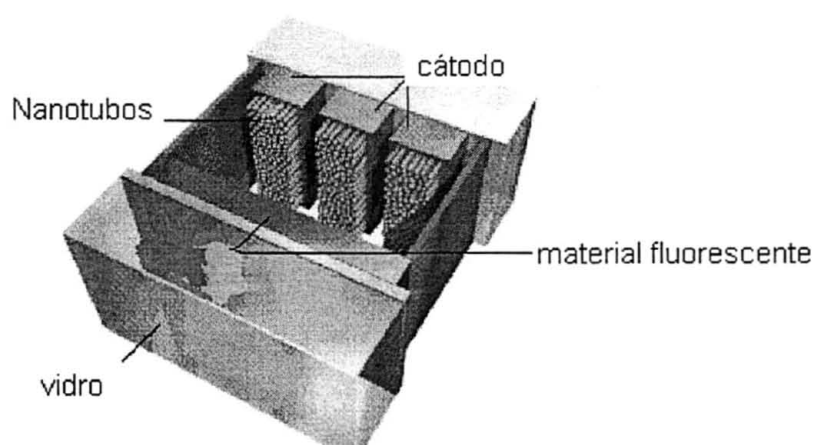


Figura 19: Esquema de um display de TV usando NTCs.^[82]

1.9.2 Dispositivos eletroquímicos

Devido à elevada área superficial observada em NTCs de camadas múltiplas e bandos destes NTCs, bem como à sua alta condutividade elétrica, eles são excelentes candidatos para aplicação em dispositivos eletroquímicos,^[83] como por exemplo na fabricação de supercapacitores que poderiam ser usados como músculos artificiais. Niu e colaboradores^[90] e Ma e colaboradores^[91] foram os primeiros a demonstrar esta possibilidade, usando eletrodos de folhas com NTCs de camadas múltiplas e notaram que é possível alcançar capacidades específicas de 102 e 49 F.g⁻¹ em um dispositivos contendo 38 % em massa de NTCs. As celas poderiam alcançar densidade de

trabalho maior que 8000 W.kg^{-1} . Mais recentemente, Frackowiak e colaboradores^[92,93] mostraram que combinações de NTCs de camadas múltiplas com polipirrol podem alcançar capacidades específicas de aproximadamente 163 F.g^{-1} . Em particular, supercapacitores a base de NTCs de camadas múltiplas são usados para aplicações que requerem altas capacidades e poder de armazenamento.^[83]

1.9.3 Sensores moleculares

Também pode ser explorada a fabricação de sensores químicos moleculares que usam NTCs como componentes ativos. Lieber e colaboradores^[94] foram os primeiros a demonstrar que é possível detectar uma substância química funcional quando aderida na extremidade de um NTC, através de técnicas de microscopia. Subseqüentemente, Kong e colaboradores^[95] realizaram a detecção de gases usando NTCs de parede única. Os autores descobriram que baixas concentrações de NO_2 ou NH_3 causam drásticas mudanças no transporte dos NTCs.^[96] Varghese e colaboradores^[97] descobriram mudanças na resistência dos NTCs quando o ambiente foi modificado. Em 2002, um sensor altamente sensível e de resposta rápida para NH_3 foi desenvolvido usando-se NTCs.^[98]

1.9.4 Armazenamento de hidrogênio e gases

Devido ao fato de que os NTCs são cilindros com cavidade interna oca, eles se comportam como recipientes eficientes para realizar processos de armazenamento. Foi reportado que metais, carvão de metais, óxidos, cloretos, etc, podem ser introduzidos nas cavidades dos NTCs por métodos que

envolvem (a) tratamentos com substâncias químicas; (b) diretamente no processo de síntese, onde os metais são adicionados aos precursores; (c) por reações em estado sólido (pelo aquecimento de NTCs com espécies que se deseja armazenar) e (d) através de técnicas eletroquímicas (passando uma corrente por eletrodos de grafite em sais iônicos fundidos).^[99] Estas técnicas não são capazes de encapsular substâncias gasosas.

Estudos revelaram que H_2 e Ar podem ser armazenados em NTCs de parede única e múltiplas camadas.^[100,101,102] envolvendo pelo menos dois passos que incluem a produção do material e a introdução de gás (por exemplo, Ar pode ser introduzido à altas pressões por 48 h a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$). Terrones e colaboradores^[103] demonstraram que é possível introduzir nitrogênio gasoso dentro de NTCs de camadas múltiplas usando um processo de uma única etapa que usa pirólise de uma solução de ferroceno e benzilamina. Trasobares e colaboradores^[104] encontraram resultados semelhantes, utilizando a pirólise de pó de ferroceno sob uma atmosfera de amônia.

É importante enfatizar que o armazenamento de H_2 em NTCs pode ser vantajoso para a fabricação de células a combustível. Existe uma grande controvérsia na literatura sobre a capacidade de armazenamento de H_2 em NTCs (de 0,1 para 66 % em massa).^[100,105-109] Do ponto de vista teórico, a teoria da densidade funcional foi usada para calcular a capacidade de armazenamento de H_2 em NTCs de camada única. Na direção de armazenamento de gases, NTCs de paredes múltiplas são muito mais eficientes, pois permite adicionalmente o armazenamento de moléculas gasosas no espaço entre as camadas.

1.9.5 Sondas para microscopia de força atômica

Foi possível prender NTCs de paredes múltiplas em pontas para microscopia de força atômica, como mostra a Figura 20, de forma que uma resolução de imagem melhor é alcançada quando comparada com as pontas padrão para este tipo de equipamento.^[110] Além disso, a força mecânica dos NTCs e a habilidade para dobrar e recuar faz deste material um candidato excelente para a produção de pontas de microscópio de longa vida. Os NTCs poderiam ser usados com suas pontas quimicamente modificadas como sensores para identificar uma substância química específica e grupos biológicos que interagem com diferentes superfícies.^[111] Kim e Lieber^[111] demonstraram que é possível fabricar pinças de NTCs prendendo duas destas estruturas na ponta de uma sonda, levando a nano ferramenta a operar através de interações eletrostáticas entre os dois cilindros de carbono.^[111]

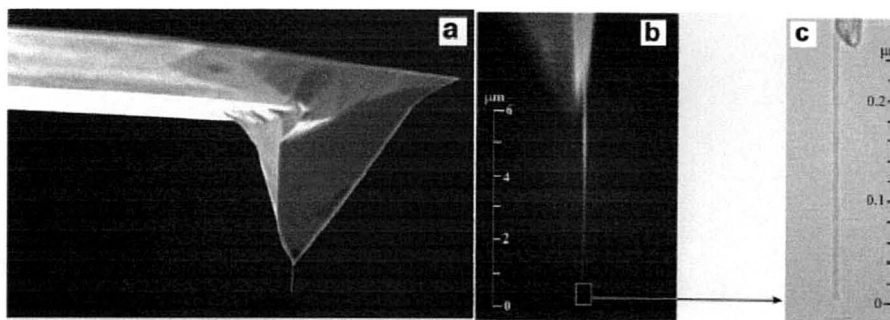


Figura 20: (a,b) Imagens de MEV de uma ponta padrão de AFM exibindo NTC de parede múltipla; (c) Imagem de MET da ponta mostrando a estrutura do NTC ligado à extremidade da ponta.^[110]

1.9.6 Dispositivos eletrônicos

Sanders e colaboradores^[112] fabricaram um dispositivo contendo três terminais com NTC de parede única. Este transistor, que opera a temperatura ambiente, consiste de um NTC semiconductor conectado a nano-eletrodos metálicos. Há evidências experimentais que indicam que NTCs de parede única podem conduzir densidades maiores que 109 A.cm^{-2} .^[83]

Derycke e colaboradores^[113] demonstraram que NTCs de parede única podem ser usados como um FET. Os autores mostraram que os NTCs se comportam como transistores do tipo p, considerando que NTCs dopados são do tipo n, e ambos poderiam ser integrados para fabricar dispositivos de inversão de corrente.^[113]

1.9.7 Biosensores

As aplicações analíticas de NTCs no desenvolvimento de biosensores eletroquímicos têm sido bastante estudadas, principalmente na ligação de proteínas aos NTCs, tais como imobilização do citocromo c e hemoglobina. Em ambos os casos, ocorrem uma transferência direta de elétrons entre o eletrodo e as proteínas.^[114]

Vários autores apresentam biosensores do tipo NTCs-enzima, onde a enzima é adicionada a uma pasta de NTCs de paredes múltiplas, como descrito para glicose oxidase,^[115] ou ainda sensores onde a enzima é apenas fisicamente adsorvida na superfície de um eletrodo modificado com NTCs de paredes múltiplas, como reportado para organofósforo hidrolase.^[116]

A enzimas podem ainda ser imobilizadas covalentemente em NTCs de paredes únicas funcionalizados com grupos carboxílico, como reportado para hidrolase.^[117]

1.10 Ferroceno: Precursor para nanotubos de carbono

O interesse por compostos do tipo metallocenos iniciou-se na década de 50, quando G. Wilkinson e colaboradores relataram à obtenção de um composto derivado de hidrocarbonetos contendo ferro, chamado di- π -ciclopentadienilferro (ferroceno).^[118] Este composto é estável ao ar e forma cristais de cor laranja, é diamagnético, solúvel em solventes orgânicos e termicamente estável até 500 °C. A estrutura determinada por difração de raios X mostra que o composto tem uma estrutura tipo sanduíche (Figura 21), na qual o átomo do metal se situa entre dois anéis planos e paralelos de ciclopentadienila. Assim, pôde-se provar que ligantes orgânicos podem usar seu sistema π para se ligar a metais, o que iniciou o estudo dos compostos contendo ligações π carbono–metal.^[119]

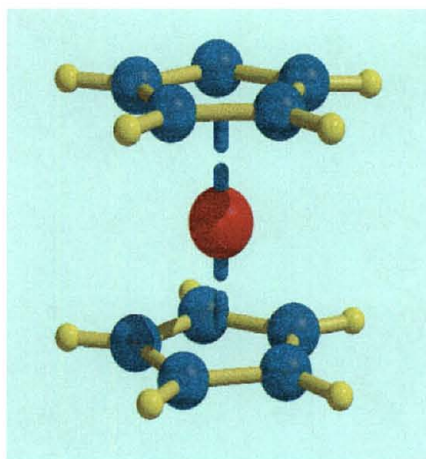


Figura 21: Estrutura molecular do ferroceno.

No ferroceno, a distância perpendicular entre os anéis é de 3,25 Å. As ligações entre os átomos de carbono têm todas o mesmo comprimento de 1,39 Å, que é exatamente o comprimento das ligações entre carbonos existentes no benzeno. Tal composto é também encarado como um composto formado pelos íons Fe^{+2} e dois C_5H_5^- , e sua estrutura é melhor interpretada em termos de uma ligação envolvendo a sobreposição lateral de orbitais d do ferro com os orbitais aromáticos deslocalizados $p\pi$ de cada anel ciclopentadienila.^[119] O diagrama de orbitais moleculares do ferroceno está esquematizado na Figura 22.

O ferroceno vem sendo bastante utilizado quando ancorado nos mais diversos suportes inorgânicos, visando aplicações em catálise, dispositivos eletrônicos e eletrocromicos, materiais óticos, sensores, etc.^[120-122] Dentre os suportes utilizados, destaca-se diferentes famílias de zeólitas^[121-123]

Ozin e colaboradores^[124] estudaram a interação de ferroceno, cobaltoceno e cromoceno com zeólitas NaY e uma zeólita parcialmente ácida ($\text{H}_n\text{Na}_{56-n}\text{Y}$). Eles observaram, usando espectroscopia ótica de refletância, uma oxidação parcial do ferroceno inserido e concluíram que defeitos na rede zeolítica eram responsáveis pela oxidação. Observação similar foi realizada por Suib e colaboradores^[125] quando incorporaram a zeólita ZSM-5 com moléculas de ferroceno e observaram a oxidação parcial por espectroscopia Mössbauer, propondo que a água era o agente oxidante. Outros estudos foram realizados por Dutta e colaboradores^[126] que estudaram a oxidação do ferroceno para o cátion ferrocênio em zeólitas Y pela exposição em oxigênio seco. Usando espectroscopia Raman, eles mostraram que a tendência de moléculas de ferroceno intrazeolíticas para oxidação é fortemente influenciada por cátions extra rede dentro das cavidades zeolíticas.

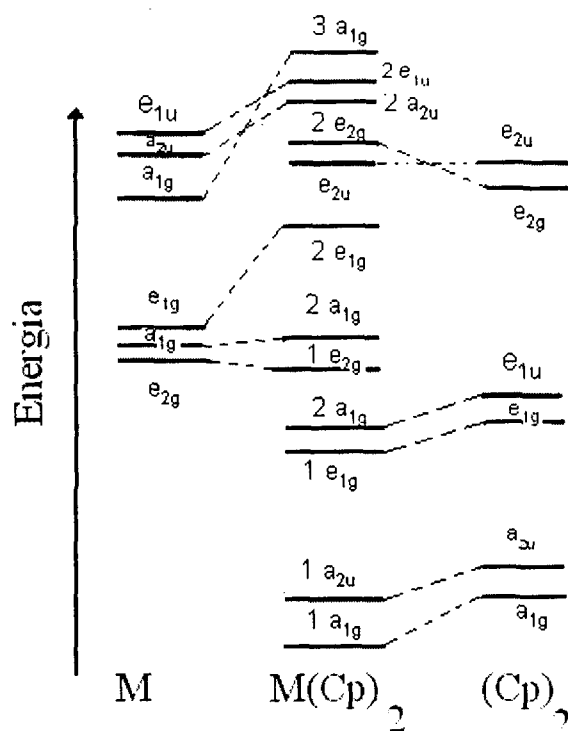


Figura 22: Diagrama de orbital molecular para a molécula de ferroceno.^[120]

Li e colaboradores^[127] estudaram a capacidade do ferroceno aprisionado nas cavidades da zeólita Y para transferir elétrons como uma parte de sua meta para o desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados.

Outras matrizes inorgânicas também têm se mostrado bastante interessantes quando da inserção de ferroceno, como é o caso do carbono poroso e de matrizes produzidas pelo método sol-gel.^[96,128]

A utilização do ferroceno como precursor para nanotubos de carbono baseia-se no fato de que este composto possui, em sua estrutura molecular, um hidrocarboneto como fonte de carbono (anéis ciclopentadienilas) e o catalisador metálico (Fe), contendo, portanto, um ambiente extremamente propício para a obtenção de NTC. O primeiro trabalho nesta direção foi realizado por Rao e colaboradores^[129]. Na sequência, vários trabalhos têm sido

descritos envolvendo a síntese de NTCs a partir de ferroceno e vários outros compostos organometálicos, puros ou em solução.

Wei-Qiang Han e colaboradores^[130] produziram NTCs pela pirólise de ferroceno, utilizando atmosfera de NH_3 , sendo observada a produção de nanotubos alinhados com diâmetro variando de 15 a 70 nm e com aproximadamente 50 μm de comprimento. Usando a pirólise de ferroceno e $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ com diversos hidrocarbonetos, Matsumoto e colaboradores^[131] obtiveram nanotubos com alta condutividade elétrica e térmica. Satishkumar e colaboradores^[132] observaram que uma mistura ferroceno/acetileno era ideal para a produção de um feixe alinhado e compacto de NTCs que mediam entre 2 e 13 nm de diâmetro.

Oberlin e colaboradores^[133] produziram NTCs de parede única usando ferroceno e benzeno. Em 1998, Cheng e colaboradores^[134] demonstraram que é possível obter muitos NTCs de parede única usando experimentos semelhantes, porém, neste caso os autores usaram tiofeno como uma fonte de enxofre, além de ferroceno e benzeno.

Zhu e colaboradores^[135] fabricaram bandos extremamente longos de NTCs de paredes simples de vários centímetros ($< 20 \text{ cm}$), usando n-hexano como fonte de carbono, junto com ferroceno e tiofeno na presença de H_2 à 1150°C . Filmes de NTCs alinhados foram crescidos através do método CVD utilizando uma mistura ferroceno/xileno com fluxo de Ar/H_2 a uma temperatura de aproximadamente 770°C . Neste procedimento os pesquisadores repetiram o processo de deposição a fim de obter múltiplas camadas de NTCs sequencialmente depositadas sobre o mesmo substrato.^[136]

Terrones e colaboradores^[137] sintetizaram nanotubos de fórmula CN_x ($x < 0,1$), usando o método *template*, nos poros de uma membrana de alumina, tendo como reagente uma mistura ferroceno/melamina. A amostra apresentou aproximadamente 2% de N e foi gerada pela pirólise da mistura entre 950 e 1050 °C em atmosfera de argônio.

Cheng e colaboradores^[138] utilizaram ferroceno para a formação de NTCs de parede única através da decomposição catalítica. Estes pesquisadores observaram que a distribuição de tamanho era em torno de 1,69 nm e que estes eram mais largos que os NTCs sintetizados pelo método do arco elétrico, sendo promissores para aplicações de estocagem de gás.

Baseados também no método de decomposição catalítica de uma mistura ferroceno-xileno a aproximadamente 700 °C, Andrews e colaboradores^[139] descreveram um método de produção de grandes quantidades de NTCs de paredes múltiplas, com diâmetro médio de 25 nm, em substratos de sílica. Rao e colaboradores^[140] utilizaram a mesma mistura ferroceno-xileno para obter NTCs alinhados.

Gavan e colaboradores^[141] produziram NTCs utilizando uma mistura ferroceno/benzeno e demonstraram por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução que os tubos eram preenchidos por partículas de ferro, e ainda que algumas destas partículas estavam localizadas fora da estrutura dos NTCs.

Através do método CVD, Barreiro e colaboradores^[142] produziram NTCs de parede única utilizando ferroceno e argônio como gás de arraste. Através deste método os pesquisadores obtiveram grandes quantidades de NTCs com

diâmetro variando de 0,7 a 1,1 nm, sendo que o aumento da pressão durante a síntese produz NTCs com menor diâmetro médio.

Muitos grupos de pesquisa têm trabalhado no sentido de desvendar o mecanismo de formação de NTCs crescidos a partir do método CVD utilizando precursores em solução. Aguilar-Elguézabal e colaboradores^[143] realizaram a síntese de NTCs de paredes múltiplas por pirólise de *spray*, utilizando uma mistura ferroceno/benzeno, e propuseram um mecanismo para a formação destes NTCs. Durante a pirólise, pequenas gotas da mistura benzeno/ferroceno entram em um tubo de quartzo, onde as moléculas de ferroceno e benzeno sofrem decomposição térmica e diversas reações ocorrem, tais como, a dehidrogenação e condensação do anel benzênico, a abertura do anel ciclopentadienila, aglomeração dos átomos de ferro, entre outras. A formação dos NTCs ocorre quando Fe^{2+} é reduzido a Fe metálico, que é catalisada pela perda de hidrogênio do benzeno. Assim, o benzeno dehidrogenado, começa a ligar-se a outros anéis de benzeno também dehidrogenados para dar forma a parede de grafite dos NTCs. Em circunstâncias apropriadas, o precursor de NTCs é formado na fase gás/vapor e consiste de partículas de Fe circundadas por camadas de grafite como mostrado na Figura 23. Em seguida, estes precursores podem ligar-se à superfície de um substrato de quartzo e iniciar o crescimento de um NTC, ou ainda incorporar-se a um NTC que esteja em fase de crescimento. A incorporação deste precursor de grafite, sem a partícula de Fe a um NTC crescente, é possível desde que o núcleo deste tubo seja preenchido intermitentemente com Fe. Provavelmente, a temperatura da síntese dos NTCs favorece o alinhamento das paredes de grafite através do deslocamento do ferro para o núcleo dos tubos formados. O trabalho destes

pesquisadores é suportado em imagens de microscopia eletrônica de transmissão, onde são mostrados alguns dos diferentes estágios de crescimento das estruturas de carbono.^[143]

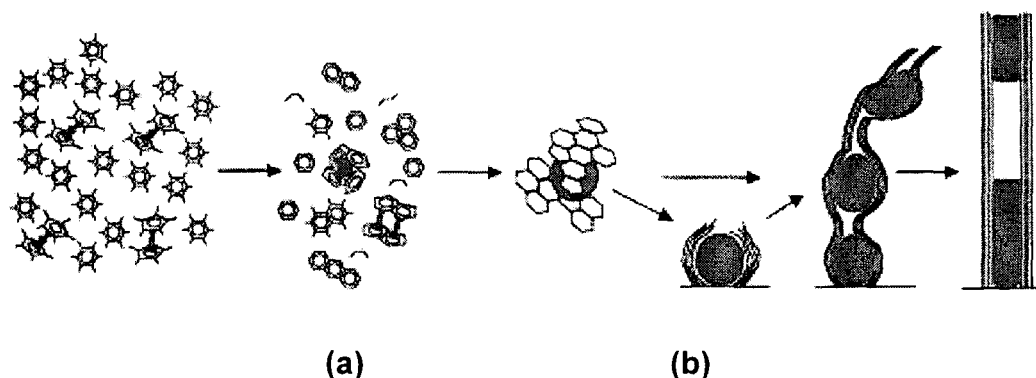


Figura 23: Mecanismo proposto para o crescimento de NTCs a partir de gotas de solução benzeno/ferroceno: (a) após a pirólise gotas de catalisador/hidrocarboneto formam partículas discretas de ferro/grafite amorfo. (b) posteriormente, estas nanopartículas são aderidas a uma superfície de quartzo ou incorporadas a outros NTCs em crescimento. As paredes irregulares dos NTCs são alinhadas durante a síntese dependendo da temperatura.^[143]

Um outro mecanismo para o mesmo processo (síntese de NTCs através de pirólise de soluções de ferroceno) foi recentemente sugerido por Du e colaboradores^[55]. Este mecanismo foi denominado pelos pesquisadores como um processo gás-gás. Os resultados mostraram que o crescimento dos NTCs por processos sintéticos que envolvem o uso de catalisadores em solução não obedecem os mecanismos convencionais de adsorção/difusão/precipitação descritos anteriormente para catalisadores suportados em um substrato (processo gás-sólido), e sim um mecanismo que parte da partícula, passando

por um fio e em seguida a formação do NTC. Segundo a proposta destes autores, nanopartículas de carbono provenientes de uma condensação da espécie gasosa do carbono são inicialmente formadas, e através de interações anisotrópicas destas nanopartículas, os fios são formados por auto-montagem, transformando-se em NTCs como uma consequência da coalizão das partículas e cristalização estrutural. Neste mecanismo, a função dos metais é promover as interações anisotrópicas entre as nanopartículas e a posterior cristalização estrutural. A Figura 24 mostra o esquema do mecanismo de crescimento envolvendo este processo.^[55]

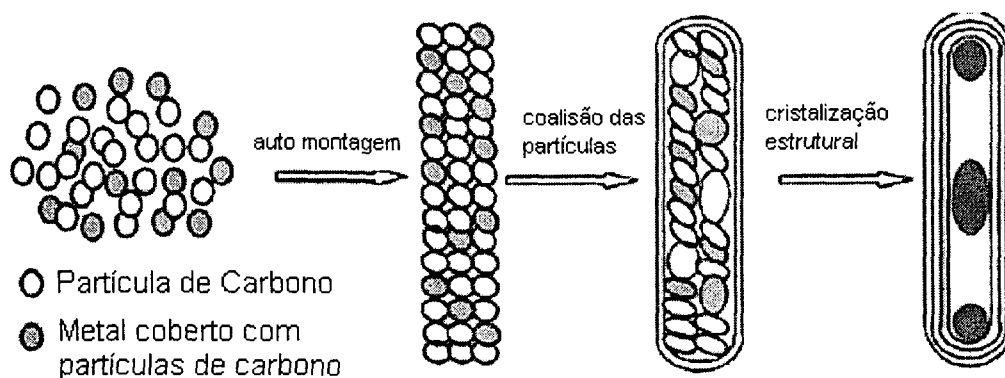


Figura 24: Diagrama esquemático da proposta partícula-fio-NTC a partir de processo CVD.^[55]

1.11 Compósitos, nanocompósitos e síntese “template”

Nos últimos anos, muitos esforços vêm sendo realizados na tentativa de se obter materiais compósitos. Estes materiais podem ser definidos como sendo formados por dois ou mais componentes, apresentando propriedades singulares e diferentes daquelas dos seus componentes individuais. Se ao menos uma das fases deste material apresentar-se em escala nanométrica, ele

será denominado nanocompósito^[144]. As pesquisas envolvendo nanocompósitos estão se tornando freqüentes em várias áreas da química, uma vez que, como consequência do tamanho muito reduzido, os nanomateriais podem apresentar propriedades não usuais, o que acaba por conferir grande interdisciplinaridade ao assunto.

Existem vários métodos de preparação de nanocompósitos, entre eles pode ser citado o método conhecido como síntese *template*. Este método consiste em se utilizar canais, lamelas ou cavidades de estruturas hospedeiras (em escala nanométrica) para realizar a síntese de um nanomaterial em seu interior. Os materiais produzidos através deste método apresentam potenciais aplicações tecnológicas em várias áreas, sendo de fundamental interesse científico na compreensão da transição entre as escalas atômico/molecular e a escala macro.^[145]

Muitos trabalhos utilizam os espaços vazios de espécies hospedeiras para a formação de nanocompósitos, como exemplo o uso de uma matriz vítrea na obtenção de materiais formados entre esta matriz e polímeros condutores, tais como o polipirrol e a polianilina.^[146,147] Dentre os vários materiais que podem ser utilizados como matrizes hospedeiras na preparação de nanocompósitos, a natureza dos espaços vazios destes materiais irá determinar a característica do nanomaterial obtido. Tais espaços vazios podem ser uni-bi- ou tridimensionais, como representado esquematicamente na Figura 25.^[148]

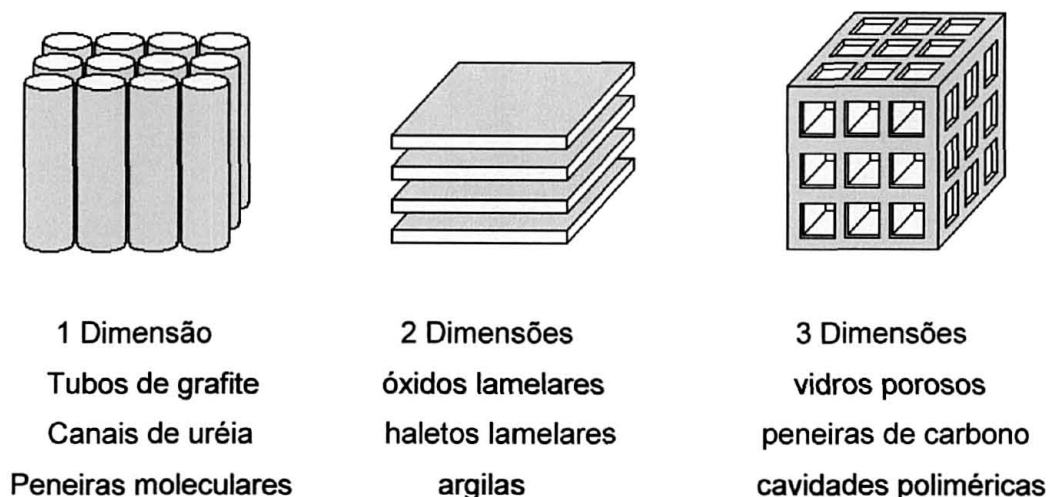


Figura 25: Representação esquemática de estruturas em uma, duas e três dimensões.

Uma matriz interessante que pode ser utilizada na obtenção de nanocompósitos é o vidro poroso Vycor (PVG). O PVG é produzido pela Corning Glass através do método de fusão de óxidos, partindo-se de uma composição inicial de 75 % de SiO_2 , 20 % de B_2O_3 e os 5 % restantes formados por uma mistura de Na_2O , K_2O e Al_2O_3 . Depois do processo de fusão e resfriamento, o vidro resultante passa por uma etapa de recozimento, seguido da lixiviação de uma segunda fase formada durante o processo, que irá dar origem à rede de poros deste material. A Figura 26 mostra de maneira resumida o método de produção do vidro, juntamente com o esquema de uma rede aleatória de poros tridimensionais interligados, formado como resultado final do processo.^[149]

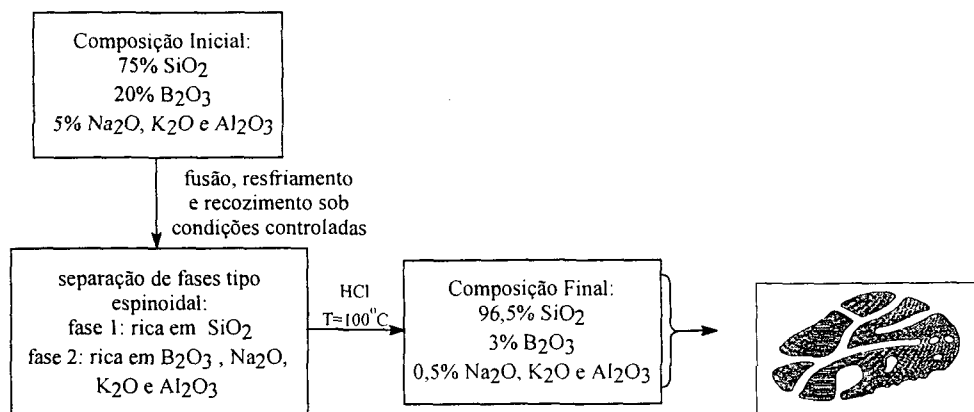


Figura 26: Diagrama de produção do PVG. ^[150]

O diâmetro dos poros do PVG pode variar de 1 a 20 nm, sendo que estes ocupam até 28% do volume total, o que confere a este material altos valores de área superficial, variando entre 150 a 200 m².g⁻¹. Tais poros possuem alta capacidade na absorção de umidade, sendo tratado muitas vezes na literatura como vidro sedento (*thirsty glass*).^[149,151]

Assim como a sílica-gel, o PVG apresenta grande quantidade de grupos silanóis superficiais (Si-OH), cujos hidrogênios possuem pK_a = 9,0, o que possibilita seu uso como trocador iônico.^[149,150] Devido ao método de preparação, que utiliza vidro borosilicato como precursor, ele apresenta também sítios ácidos de Lewis B₂O₃, cuja quantidade depende diretamente da extensão da lixiviação, variando, portanto, entre os lotes de preparação.

Uma das principais propriedades do PVG é a sua alta estabilidade térmica. Elmer e colaboradores^[151] permitiram efetuar proposições a respeito da evolução da natureza dos grupamentos presentes na superfície dos poros, sustentados por dados espectroscópicos, cujas interpretações estão simplificadas na Figura 27. Considerando-se a faixa de temperatura entre 100 e

900 °C, os grupamentos silanóis sofrem um processo de sinérese reversível, com eliminação de água e formação de grupos siloxanos (Si-O-Si), partindo de grupos silanóis vizinhos, com ligeira contração do volume total. Até esta faixa de temperatura a distribuição dos poros do PVG permanece praticamente inalterada. Quando submetido a temperaturas superiores a 900 °C, a contração passa a ser efetiva, devido à condensação dos grupos siloxanos pertencentes a paredes adjacentes, com o conseqüente fechamento dos poros, que ocorre à temperatura de 1200 °C. A este processo é dado o nome de consolidação. O material sofre fusão por volta de 1500 °C.^[152,153]

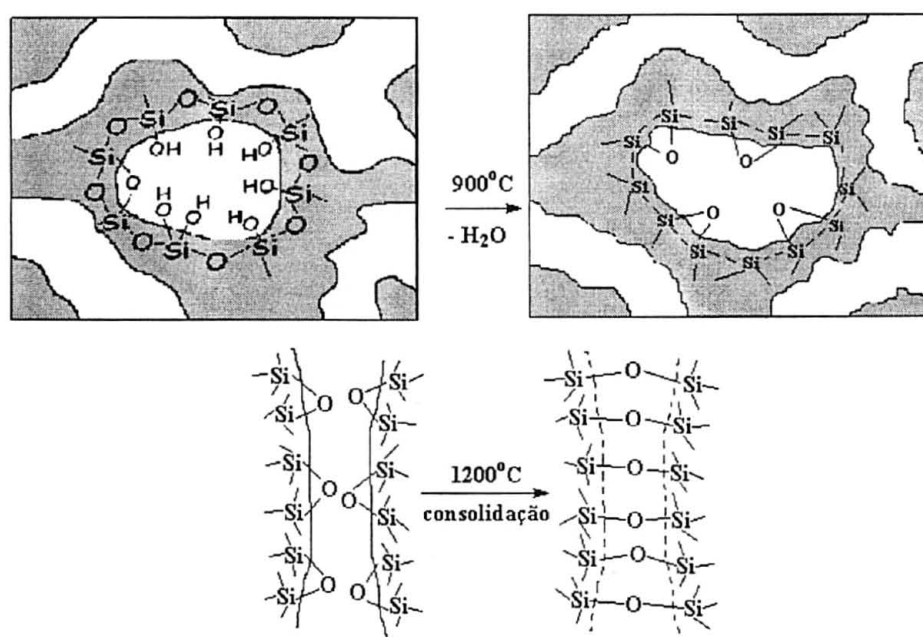


Figura 27: Representação esquemática do tratamento térmico do PVG.^[149,152]

A utilização do PVG como matriz hospedeira para espécies convidadas tem sido bastante estudada, pelo grupo de Química de Materiais da UFPR, na preparação de nanocompósitos com óxidos^[154], polímeros condutores^[152,146], compostos organometálicos^[154-156], semioquímicos^[157] e novas formas de carbono^[158]. Neste trabalho utilizaremos a síntese *template* na obtenção de

materiais compósitos formados entre o ferroceno e o PVG, visando a produção de NTCs. Um exemplo da síntese *template* de NTCs foi é o trabalho de Li e colaboradores^[159], que descreveram um método para a obtenção de NTCs alinhados e uniformes, baseado na decomposição térmica de hidrocarbonetos em sílica mesoporosa contendo partículas metálicas no interior de seus poros. Assim os poros presentes na matriz atuam com *template* para o crescimento dos NTCs, limitando seu diâmetro, além de orientar o material.

2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de novas rotas de preparação de nanotubos de carbono, utilizando compostos organometálicos como precursores.

Especificamente, pretende-se utilizar o ferroceno e/ou ferro-dodecacarbonil ($[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$) como precursores, através das seguintes sistemáticas:

1) Síntese *template*, através da incorporação e pirólise de ferroceno em Vidros Porosos Vycor (PVG). Neste caso pretende-se:

- i) estudar os mecanismos de incorporação do ferroceno no PVG;
- ii) caracterizar o material formado a partir desta incorporação;
- iii) pirolisar este material visando a obtenção de nanocompósitos do tipo vidro/carbono, seguido da caracterização deste material;
- iv) isolar o carbono formado nos poros do PVG através da dissolução da matriz vítrea em HF, e por fim caracterizar o material final obtido;
- v) realizar o tratamento térmico ao ar do ferroceno incorporado no PVG, visando a obtenção de nanocompósitos do tipo vidro/óxido de ferro.

2) Pirólise dos precursores organometálicos utilizando processo CVD (*chemical vapor deposition*). Neste caso, pretende-se:

- i) desenvolver uma sistemática experimental para a pirólise de ferroceno e/ou $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ em atmosfera inerte;

ii) pirolisar o ferroceno ou uma mistura de ferroceno e $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, em temperatura e atmosfera adequadas, e caracterizar os materiais formados;

iii) estudar a influência do substrato nas características do material carbonáceo obtido;

(iv) caracterizar, através de diferentes técnicas, os materiais obtidos.

3) Pirólise de soluções de ferroceno ou $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ em um processo tipo pirólise de *spray*. Neste caso, objetivam-se os seguintes itens:

i) desenvolver equipamento experimental para a pirólise de um *spray* formado pelas soluções precursoras;

ii) estudar a importância de variáveis do processo, como temperatura, solvente, tipo de substrato, entre outras.

4) Pirólise de diferentes precursores sobre catalisadores previamente suportados. Fazem parte do objetivo deste item:

i) desenvolver uma nova rota de preparação de filmes finos de óxido de ferro depositados sobre substratos vítreos, a partir da pirólise de ferroceno ao ar em um processo CVD, e caracterizar este material;

ii) utilizar o filme de óxido preparado anteriormente como catalisador para a síntese de nanotubos de carbono, usando benzeno ou soluções de ferroceno e $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ como precursores.

3. Procedimento Experimental

A parte experimental deste trabalho foi dividida em quatro etapas:

- i) síntese *template*, através da impregnação e pirólise do PVG com o ferroceno;
- ii) processo CVD utilizando ferroceno e ferro dodecacarbonil ($[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$);
- iii) pirólise de *spray*, utilizando soluções de ferroceno ou $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$;
- iv) métodos de caracterização.

3.1. Materiais

Acetona (Carlo Erba), HCl (Carlo Erba), HNO_3 (Carlo Erba), n-Hexano (Panreac), Benzeno (Fluka), Xileno (Vetec), HF 48% (Reagen), $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ (Aldrich), foram usados sem tratamento prévio. Ferroceno (Fluka) foi purificado por sublimação. Toda a água usada no trabalho foi destilada e desionizada utilizando-se desionizador Milli-Q (Millipore).

3.2. Síntese *template*:

3.2.1 Tratamento do PVG

As placas de PVG foram cortadas em tamanho de 10x10x1 mm e polidas em uma politriz com lixas de granulometria 600 e 1200. Posteriormente, foram imersas em solução aquosa de HCl 2,0 mol.L⁻¹ por 30 minutos, lavadas sucessivas vezes com água destilada, imersas em acetona por 30 minutos, e

por fim, tratadas em mufla à 550 °C por 72 horas, sendo posteriormente resfriadas e acondicionadas em dessecador.

3.2.2 Impregnação do PVG com ferroceno

Placas de PVG previamente tratadas, e de massa conhecida, foram imersas em 10 mL de solução saturada de ferroceno, utilizando-se hexano como solvente, à temperatura ambiente, por um período que variou de 2 horas até 7 dias. Após serem retiradas da solução, as placas foram copiosamente lavadas com hexano, e tiveram o solvente extraído sob vácuo por aproximadamente 20 minutos. Durante a incorporação, a placa de PVG (transparente e incolor) começa gradualmente a adquirir a coloração amarela característica da solução de ferroceno. Após aproximadamente 30 minutos, a cor começa gradualmente a mudar para o verde, e se mantém verde escuro e intenso no final do processo.

Procedimento de incorporação similar foi realizado sob atmosfera de argônio, usando vidraria do tipo Schlenk. Neste procedimento, foi utilizado o mesmo volume da solução saturada de ferroceno, exatamente como descrito anteriormente para o processo realizado ao ar. A placa de PVG utilizada foi previamente tratada sob vácuo por um período de 6 horas e em seguida adicionada à solução de ferroceno, onde permaneceu por um período de 2 horas. Como observado na impregnação conduzida ao ar, a placa de PVG começa a adquirir a cor amarela típica da solução de ferroceno. Entretanto, ao inverso do caso anterior, esta cor se mantém até o final do processo, quando a placa foi removida da solução, lavada várias vezes com hexano (sob argônio) e seca sob vácuo por 2 horas.

A quantidade de ferroceno impregnada na placa de PVG foi acompanhada por gravimetria. Antes do período de incorporação do ferroceno, as placas foram inseridas em mufla na temperatura de 550 °C por um período de duas horas e quando resfriadas, foram imediatamente colocadas em dessecador e pesadas, para evitar a incorporação de água ao vidro. Após este processo, as placas de PVG foram impregnadas com solução de ferroceno, por um período determinado. Posteriormente, as placas foram lavadas e colocadas em linha de vácuo para a total retirada do solvente, por um período de 20 minutos. Decorrido este período as placas foram imediatamente pesadas para a verificação da quantidade de ferroceno incorporada.

Todas as amostras obtidas através da impregnação do ferroceno em PVG serão genericamente referidas como PVG/Fc-atmosfera-tempo de imersão. Para não ocorrer confusão entre a atmosfera impregnada ao "ar" e sob "Ar" (argônio), será utilizada a notação "oxi" quando a incorporação foi realizada ao ar (atmosfera oxidante), e "in" quando realizada sob argônio (atmosfera inerte). Por exemplo, a amostra PVG/Fc-oxi-2h foi formada pela impregnação ao ar com período de imersão na solução de 2 horas. A amostra similar preparada sob argônio será tratada como PVG/Fc-in-2h. Dentre as amostras preparadas, três delas serão discutidas mais profundamente neste trabalho: PVG/Fc-oxi-2h (verde escura); PVG/Fc-oxi-20min (amarela) e PVG/Fc-in-2h (amarela).

3.2.3 Impregnação do PVG com o cátion ferricínio

O cátion ferricínio foi preparado pela dissolução de 0,1 g de ferroceno (0,05 mol) em 10 mL de uma solução aquosa 5 mol.L⁻¹ de HNO₃. A solução

verde resultante foi agitada durante 1 hora a temperatura ambiente. A incorporação dos íons ferricínio no interior dos poros do PVG foi feita pela adição de placas de PVG na solução aquosa do íon por um período de 2 horas (ao ar). Posteriormente as placas foram lavadas várias vezes com água e secas sob vácuo por 4 horas. As placas de PVG adquiriram a cor verde depois desta etapa e serão tratadas por PVG/Fc⁺.

3.2.4 Pirólise das amostras em atmosfera inerte

As amostras foram acondicionadas em cadinhos de alumina e submetidas à pirólise em forno tubular, sob fluxo constante de argônio (260 mL.min⁻¹). O forno foi aquecido com taxa de aquecimento de 4 °C.min⁻¹ até 900, 1000 ou 1100 °C. As amostras permaneceram na temperatura de pirólise por 2 horas, desligando-se o aquecimento após este período e deixando-se o forno esfriar naturalmente para a retirada das amostras. As amostras pirolisadas serão referidas como PVG/C-900, PVG/C-1000 e PVG/C1100, respectivamente.

3.2.5 Pirólise das amostras em atmosfera ambiente

As amostras PVG/Fc-oxi foram pirolisadas a 900 °C sob fluxo de ar, em forno tubular, segundo o mesmo procedimento descrito para a pirólise sob argônio. Em alguns casos, foram realizados cinco ciclos de impregnação/pirólise na mesma amostra, ou seja, uma placa de PVG foi impregnada ao ar seguindo o procedimento descrito no item 3.2.2 e pirolisada, retornando para processo de re-impregnação e re-pirólise por 5 vezes. Esta amostra será denominada PVG/óxido.

3.2.6 Tratamento das amostras pirolisadas com HF

Os nanocompósitos obtidos depois da etapa de pirólise (PVG/C-900, PVG/C-1000 e PVG/C1100) foram tratados com solução aquosa de HF 48%, para que a matriz vítrea fosse dissolvida. Para tal, as placas foram adicionadas a aproximadamente 30 mL de solução de HF, em tubos de polycarbonato, e mantidas em repouso. Após 72 horas a mistura foi centrifugada, e o sólido preto resultante lavado várias vezes com água até pH neutro, sendo posteriormente seco em estufa (~40 °C) por 48 horas. ***Todo este procedimento foi realizado em capela, usando garras-pó de mangas longas, luvas grossas de borracha e óculos de segurança, devido à alta periculosidade do HF.***

3.3 Processo CVD

Introduziu-se um tubo de quartzo em um forno tubular contendo duas zonas de aquecimento (Figura 28). Aproximadamente 0,7g de ferroceno ou de uma mistura contendo ferroceno e $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ (0,7g de cada) foram colocados em um cadinho de alumina e inseridos na primeira zona de aquecimento do forno (Forno 1, Fig. 28). O tubo de quartzo foi conectado a um sistema de argônio, conforme esquematizado na Figura 28, e o sistema foi mantido sob fluxo constante de argônio ($260 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Aqueceu-se a região onde estava o cadinho contendo o precursor (Forno 1) a 300 °C, para que o precursor fosse sublimado. Neste processo o precursor foi levado pelo fluxo de argônio até o segundo estágio do forno (Forno 2, Fig. 28), que estava pré-aquecido a 900 °C, e onde foram inseridas previamente placas de PVG que foram utilizadas como substrato. Depois de 2 horas, o sistema foi desligado e esperou-se resfriar à

temperatura ambiente, sob fluxo constante de argônio. Verificou-se que o carbono foi depositado tanto nas paredes do tubo quanto sobre os substratos. O processo no qual o precursor utilizado foi o ferroceno será tratado como CVD-1, e aquele no qual foi utilizado a mistura de ferroceno e $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ como CVD-2. As amostras obtidas sobre o substrato de PVG serão tratadas por C-PVG e as obtidas sobre as paredes do tubo de quartzo por C-quartzo.

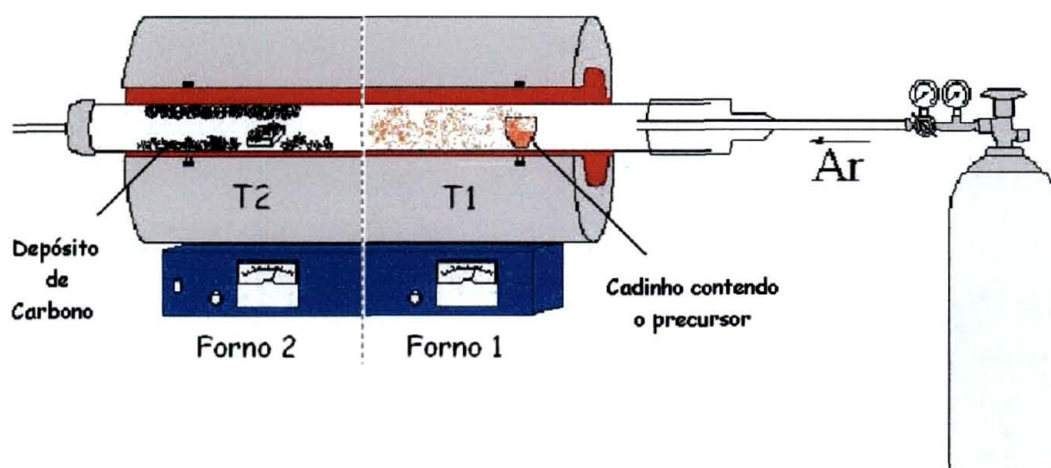


Figura 28: Esquema do aparato experimental para o processo CVD utilizando precursores sólidos.

3.4 Pirólise de benzeno puro

Um tubo de quartzo foi introduzido em um forno tubular, contendo em seu interior placas de PVG, e conectado a um sistema formado por um cilindro de argônio e um frasco lavador contendo benzeno (Figura 29). O forno foi aquecido a 900 °C, com fluxo constante de argônio ($260 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) controlado pela válvula A da Figura 29. Quando esta temperatura foi atingida, o fluxo de argônio foi liberado para o frasco lavador previamente conectado ao forno, através da abertura da válvula B, Figura 29. Esta etapa possibilitou que o vapor

de benzeno fosse carregado pelo fluxo de argônio para o interior do forno tubular por um período de 30 minutos. Decorrido este tempo, o sistema foi desligado e esperou-se o forno resfriar à temperatura ambiente sob fluxo de argônio. Verificou-se uma grande quantidade de carbono depositado sobre os substratos. Esta amostra será chamada de C-benz.

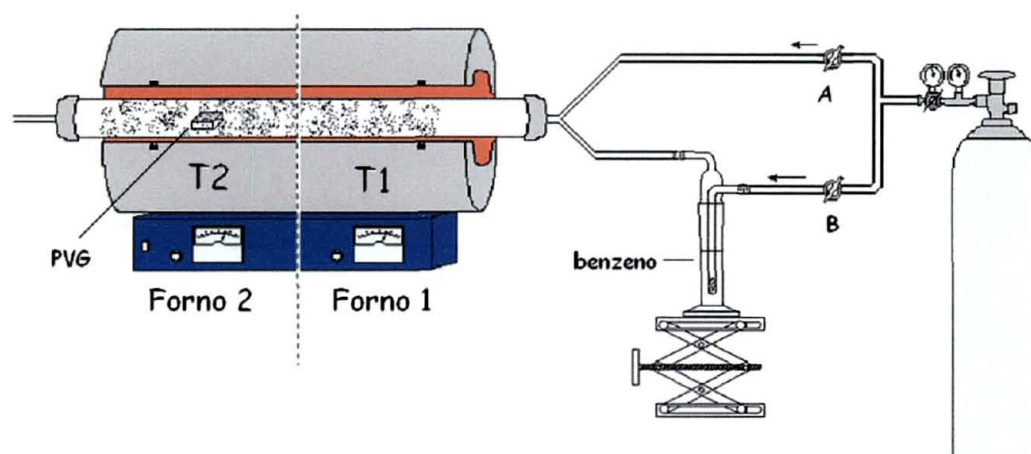


Figura 29: Esquema do processo experimental para a pirólise de benzeno.

3.5 Pirólise de soluções de ferroceno e $[Fe_3(CO)_{12}]$ – Método de Pirólise de Spray

Foi preparada uma solução 2,5% em massa de ferroceno, usando 20 mL de solvente (benzeno ou xileno). Esta solução foi introduzida em um frasco gerador de aerossol, para gerar um “*spray*” (Figura 30-A). Este frasco consiste de um reservatório para armazenar a solução e dois tubos concêntricos (Figura 30-B), sendo que o tubo interno (capilar) fica em contato direto com a solução (Figura 30-C). A passagem de um alto fluxo de argônio pelo sistema cria uma diferença de pressão e gotículas da solução são geradas no orifício do tubo,

criando o aerossol que é levado para o interior do sistema de pirólise. Este frasco foi então conectado a um tubo de quartzo (36 mm de diâmetro e 750 mm de comprimento), contendo substratos de PVG em seu interior, dispostos nos dois estágios do forno (Figura 30-Forno 1 e Forno 2). Em seguida o forno foi aquecido até a temperatura desejada, com taxa de aquecimento de $50\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e fluxo de argônio de $260\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ (Figura 30-E). Quando o forno atingiu a temperatura determinada, a passagem de argônio para o frasco gerador de aerossol foi aberta (Figura 30-D) e o fluxo aumentado, para que aumentasse a pressão até que o aerossol fosse gerado, sendo carregado para o interior do forno por um período de 30 minutos. Após este tempo a passagem foi novamente fechada e o fluxo de argônio reduzido para $260\text{ mL}.\text{min}^{-1}$, até que o sistema atingisse a temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, quando o fluxo de argônio foi então desligado e o forno deixado resfriar até a temperatura ambiente. Observou-se que os substratos estavam recobertos por carbono, assim como as paredes do tubo de quartzo. Este procedimento teve variações na temperatura de aquecimento do primeiro e segundo estágios do forno (T1 e T2, Figura 30) e ainda na distância do frasco gerador de aerossol até o forno (d, Figura 30). Estudou-se também a influência do solvente e posição dos substratos no forno tubular. O mesmo procedimento foi realizado usando uma solução 0,025% em massa de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ como precursor em 20 mL de benzeno.

Várias amostras foram preparadas neste procedimento, sumarizadas nas Tabelas II e III. As amostras de carbono obtidas serão tratadas segundo a seguinte nomenclatura: C-d-T1/T2-Forno. Por exemplo, a amostra C-2-700/900-F1 é aquela formada com o frasco gerador de aerossol posicionada a 2 cm da entrada do forno, com as temperaturas do forno 1 e forno 2 a 700 e 900

°C, respectivamente, e depositada sobre o substrato colocado na região do Forno 1. As amostras preparadas a partir da solução de ferroceno em xileno, terão ainda a expressão “xil” adicionada à nomenclatura (por exemplo, C-2-900/900-F2-xil). Todas as amostras produzidas a partir das soluções de ferroceno estão listadas na Tabela II. As amostras produzidas a partir das soluções de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ estão listadas na Tabela III.

As amostras formadas a partir das soluções de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ em benzeno serão denominadas C-FeCO-d-T1/T2-Forno. Por exemplo, a amostra C-FeCO-2-900/900-F2 é aquela formada com o frasco gerador de aerossol posicionada a 2 cm da entrada do forno, com as temperaturas do forno 1 e forno 2 em 900 °C, depositada sobre o substrato colocado na região do Forno 2.

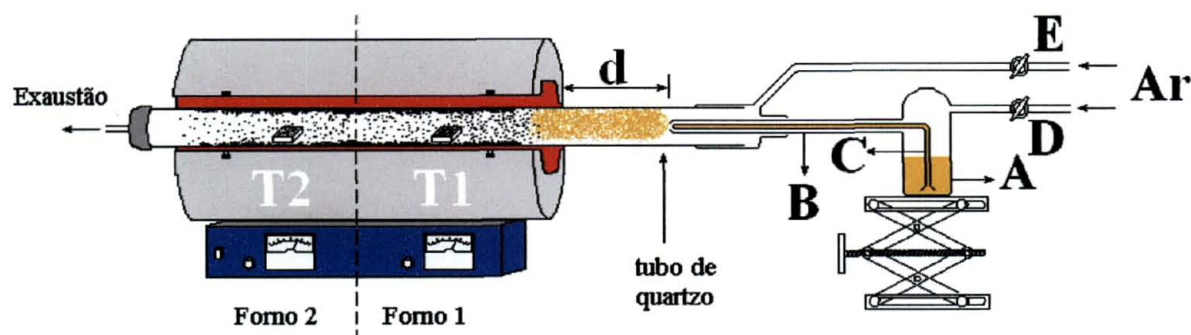


Figura 30: Esquema do Processo CVD utilizando precursores em solução

Tabela II: Amostras obtidas por pirólise de *spray* de soluções de ferroceno

Amostra	Distância (d) cm	Temp. Forno 1 (°C)	Temp. Forno 2 (°C)	Solvente	Região do Forno
C-2-900/900-F1	2,0	900	900	Benzeno	F1
C-2-900/900-F2	2,0	900	900	Benzeno	F2
C-5-900/900-F1	5,5	900	900	Benzeno	F1
C-5-900/900-F2	5,5	900	900	Benzeno	F2
C-12-900/900-F1	12,0	900	900	Benzeno	F1
C-12-900/900-F2	12,0	900	900	Benzeno	F2
C-2-300/900-F2	2,0	300	900	Benzeno	F2
C-2-700/700-F1	2,0	700	700	Benzeno	F1
C-2-700/700-F2	2,0	700	700	Benzeno	F2
C-2-900/900-F1 xil	2,0	900	900	Xileno	F1
C-2-900/900-F2 xil	2,0	900	900	Xileno	F2
C-2-900/700-F1	2,0	900	700	Benzeno	F1
C-2-900/700-F2	2,0	900	700	Benzeno	F2

Tabela III: Amostras obtidas por pirólise de *spray* de soluções de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$

Amostra	Distância (d) cm	Temp. Forno 1 (°C)	Temp. Forno 2 (°C)	solvente	Região do Forno
C-FeCO-2-300/900-F2	2,0	300	900	Benzeno	F2
C-FeCO-2-900/900-F2	2,0	900	900	Benzeno	F1
C-FeCO-5-900/900-F2	5,5	900	900	Benzeno	F1
C-FeCO-12-900/900-F2	2,0	900	900	Benzeno	F2
C-FeCO-19-900/900-F2	19	900	900	Benzeno	F2
C-FeCO-2-1100/1100-F2	2,0	1100	1100	Benzeno	F2

3.6 Obtenção de filme fino de Fe_2O_3 sobre substratos de quartzo e PVG

Um filme fino de Fe_2O_3 foi depositado na superfície de placas de PVG ou substrato de quartzo, através da decomposição de ferroceno ao ar. Introduziu-se o tubo de quartzo no forno tubular e colocou-se 0,5g de ferroceno no

primeiro estágio do forno, de acordo com o esquema ilustrado na Figura 31. No segundo estágio do forno foram inseridos os substratos, e esta região foi aquecida até 900 °C (taxa de aquecimento 50 °C.min⁻¹). A seguir, a temperatura do Forno 1 foi elevada a 300 °C , fazendo com que o ferroceno sublimasse, e seus vapores fossem arrastados por um fluxo de ar até a região do Forno 2 (Figura 31). Decorrido o período de 2 horas, o forno foi desligado e o fluxo de ar permaneceu ligado até que o forno atingisse a temperatura de 100 °C, sendo então desligado. Após o forno atingir a temperatura ambiente, os substratos foram retirados e observou-se que apresentavam sobre sua superfície um filme fino e homogêneo, de coloração avermelhada. A amostra será denominada PVG-ox.

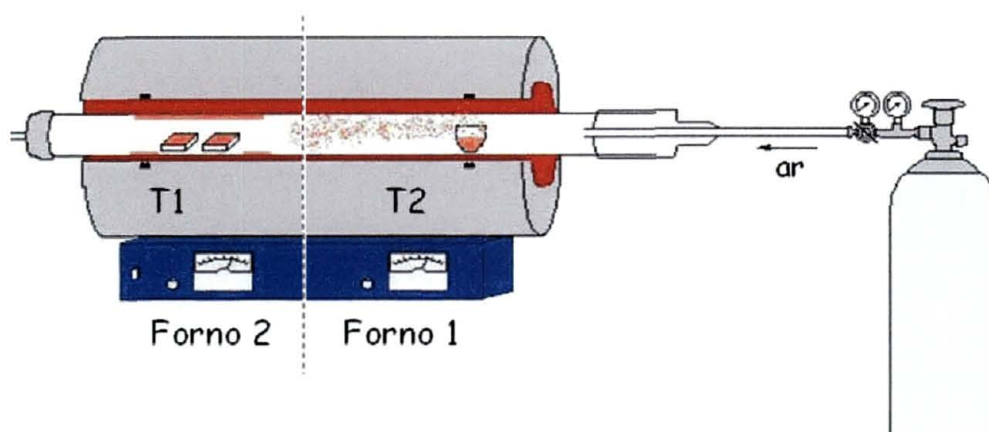


Figura 31: Esquema experimental para a produção de filmes finos de óxido de ferro sobre substratos de PVG

3.7 Pirólise de benzeno puro sobre filme finos de Fe_2O_3

Os substratos contendo filmes finos de óxido de ferro, preparados de acordo com o descrito no item anterior, foram novamente colocadas no forno

tubular no interior de um tubo de quartzo e em seguida realizou-se a pirólise de benzeno, em procedimento semelhante ao descrito na seção 3.4. Estas amostras serão tratadas como C-ox-benz.

3.8 Pirólise de soluções de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ e ferroceno sobre filme finos de Fe_2O_3

Os substratos contendo filmes finos de óxido de ferro, preparados de acordo com o descrito no item 3.6, foram ainda utilizadas como substratos para pirólise dos precursores organometálicos em solução. Para tal, preparou-se uma solução de 0,025% em massa de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ em benzeno ou xileno (C-ox- $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ -benz e C-ox- $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ -xil, respectivamente) e uma solução 2,5% em massa de ferroceno em benzeno ou xileno (C-ox-Fc-benz e C-ox-Fc-xil, respectivamente). As pirólises foram realizadas de maneira semelhante ao descrito na seção 3.5.

3.9 Métodos de Caracterização

3.9.1 Espectroscopia UV-Vis

As análises de espectroscopia UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro Scinco 1100, na região de 200 a 900 nm, tendo ar como referência. Os espectros de soluções foram coletados em cubetas de quartzo, e os espectros dos vidros diretamente das placas de PVG.

3.9.2 Espectroscopia vibracional no infravermelho

Os espectros IV-TF foram obtidos em um espectrofotômetro Bomem MB-100, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com 16 acumulações por espectro, sendo que a técnica utilizada foi a de pastilha de KBr. Espectros em reflectância difusa foram obtidos no mesmo espectrofotômetro, diretamente sobre as amostras sólidas, utilizando-se um acessório Gemini.

3.9.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um Espectrofotômetro Renishaw, acoplado a um microscópio ótico com resolução espacial de 1 μm , usando laser de 514 nm como fonte de excitação e 20 mW de potência. Os espectros foram obtidos com 30 varreduras na região de 3000-180 cm^{-1} , com tempo de contagem de 10 s.

3.9.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

Os espectros de EPR foram obtidos com as amostras em pó, em temperatura ambiente e a 77 K, em espectrômetro Bruker ESP 300E operando na frequência de 9,5 GHz (banda-X), com frequência de modulação de 100 kHz e amplitude de modulação de 10,145 kHz, com potência de microondas de 2 mW.

3.9.5 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, usando radiação Cu-K α ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) com 40 kV e 40 mA, e resolução de 0,02 ° (em 2 θ).

3.9.6 Espectroscopia Mössbauer

Espectros Mössbauer foram realizados em um espectrômetro CMTE modelo MA250 com fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$ à temperatura ambiente.

3.9.7 Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram coletadas em um microscópio JEOL JEM 1200, voltagem de 120 kV. As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão modo Alta Resolução (HRTEM) foram realizadas em um equipamento JEOL JEM 3010, com voltagem de 300 kV. Uma dispersão das amostras foi preparada em dimetilformamida e submetida a banho de ultra-som por 5 minutos. Uma gota da dispersão foi adicionada sobre a tela de cobre recoberta com um filme fino de carbono.

A distribuição de diâmetro dos NTCs foi realizada através da observação das imagens de MET e posterior contagem de NTCs individuais. Os histogramas de distribuição de diâmetro foram analisados no programa Origin 5.0.

3.9.8 Espectroscopia por perda de energia de elétrons associada à microscopia eletrônica de transmissão (EELS – MET)

As análises de EELS-TEM foram realizadas em um microscópio Carl Zeiss – CEM 902 operando em 80 kV.

3.9.9 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas em um equipamento JEOL JSM 6360 LV operando em uma potência de feixe de 3 a 20 keV, com as amostras fixadas em porta-amostras de alumínio por fita adesiva.

3.9.10 Espectroscopia de absorção de raios X

Experimentos de absorção de raios X (XANES e EXAFS) foram realizados na linha XAS-1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os espectros foram coletados na borda K do ferro (7112 eV) no modo transmissão e calibrados com Fe metálico. Ferroceno puro e α -Fe₂O₃ foram usados como referência. Os dados foram tratados utilizando-se o programa Win-Xas.

3.9.11 Medidas de magnetização

As medidas de magnetização foram realizadas em um Magnetômetro Quantum Desing SQUID/MPMS. As medidas em baixa temperatura foram realizadas resfriando-se as amostras à 5K, em campo zero. Depois disto a magnetização foi medida aumentando-se a temperatura até 300K. Foram utilizados cerca de 2,1 mg de amostra.

3.9.12 Análise termogravimétrica

A Análise Termogravimétrica foi realizada em um analisador TA Instruments SDT/2960 TG/DTA simultâneo, na faixa de temperatura entre 25 e

1000 °C, em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de 50 °C.min⁻¹ e fluxo de gás de 100 mL.min⁻¹, em cadinho de alumina.

4. Resultados e Discussão

4.1 Incorporação do ferroceno no PVG

Quando a placa de PVG foi introduzida na solução de ferroceno, ocorreu a difusão deste para o interior dos poros do vidro, fenômeno este que ocorre através de processo de capilaridade. Este efeito foi reportado previamente para a incorporação de moléculas neutras em PVG.^[160,161] A quantidade de ferroceno incorporada na placa de PVG depende do controle da concentração da solução de ferroceno, da temperatura em que a impregnação foi conduzida e do tempo em que a placa foi mantida imersa na solução. Nas condições usadas para preparar a amostra PVG/FC-oxi-2h, a quantidade de ferroceno impregnada foi de aproximadamente $1,8 \times 10^{-3}$ g de ferroceno/g de PVG, ou seja, $9,63 \times 10^{-6}$ mol de ferroceno por grama de PVG. Esta quantidade foi aumentada para $6,05 \times 10^{-2}$ g de ferroceno/g de PVG quando a impregnação foi conduzida por um período de 72 horas à temperatura ambiente.

A constatação inicial de que o ferroceno foi incorporado ao PVG é a cor amarela que a placa vai adquirindo durante o processo. Observa-se que ocorre uma diminuição da intensidade das bandas no espectro de absorção da solução de ferroceno, em função da diminuição da concentração da mesma, comprovando que o ferroceno está se difundindo para o interior dos poros do PVG.

Na Figura 32 estão presentes os espectros UV-Vis do PVG (Figura 32-a), de uma solução de ferroceno em hexano (Figura 32-b) e de uma placa de PVG após a impregnação do ferroceno por 20 minutos ao ar (PVG/Fc-oxi-20min, Figura 32-c). Com este baixo tempo de impregnação a placa de PVG

ainda apresenta a coloração amarela, característica do ferroceno em solução. Nota-se no espectro do PVG a presença de duas bandas em 215 e 230 nm, que são características de cadeia $\sim\text{Si-O-Si}\sim$.^[150] Observa-se também a ausência de absorções na região do visível, e uma alta transparência do PVG nesta região. No espectro da solução de ferroceno (Figura 32-b), observamos a presença de 3 bandas em 261, 320 e 435 nm, além de um conjunto de bandas abaixo de 200 nm. As bandas em 435 e 320 nm são referentes à transição d-d permitidas por spin $A_{1g} \rightarrow E_{1g}$ e a banda em 261 nm pertence a uma transição de transferência de carga^[120] (ver Figura 22). O espectro da amostra PVG/Fc-oxi-20min (Figura 32-c) é muito similar ao do ferroceno, e mostra as mesmas bandas do ferroceno em solução, indicando que o ferroceno foi inicialmente incorporado ao PVG mantendo a mesma simetria que em solução.

Como descrito anteriormente na parte experimental deste trabalho, durante o processo de impregnação em atmosfera ambiente a placa de PVG passa a adquirir a coloração verde, após 30 minutos de imersão na solução de ferroceno, sem alteração da cor amarela original da solução, o que a princípio descartaria qualquer processo associado à degradação do ferroceno. O processo de aparecimento da cor verde é caracterizado por uma banda em 615 nm, conforme pode ser observado no espectro da amostra PVG/Fc-oxi-2h, presente na Figura 32-d.

É conhecido que uma banda em aproximadamente 615 nm é característica do cátion ferricínio, que é o cátion formado pela oxidação do ferroceno, representado por $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$.^[120, 162] Esta banda é referente a uma transição de transferência de carga ligante-metal (nível e_{1u} para o nível e_{2g} ^[120]). Desta maneira, a mudança de coloração da amostra PVG/Fc-oxi-2h, poderia

estar associada a uma oxidação do ferroceno após a impregnação nos poros do PVG. Para verificar este fato, o cátion ferricínio foi preparado conforme descrito no procedimento experimental, e a impregnação do PVG com o cátion foi realizada através da imersão de uma placa de PVG na solução deste cátion por um período de duas horas. O espectro deste material (PVG/Fc⁺) também é mostrado na Figura 32 (Figura 32-e), e é muito similar ao espectro da Figura 32-d, resultante da amostra impregnada com solução de ferroceno conduzida ao ar (PVG/Fc-oxi-2h). Observa-se na Figura 32-e a presença da banda em 615 nm, semelhante ao que ocorre na Figura 32-d, dando um bom indicativo da formação do cátion ferricínio na amostra PVG/Fc-oxi-2h. Uma observação mais atenta no espectro da Figura 32 d, mostra que a banda em 435 nm não desaparece, indicando que uma pequena quantidade de ferroceno ainda permanece não-oxidada.

Um efeito muito interessante observado nas amostras impregnadas com ferroceno, é que a formação da cor verde também ocorre em placas de PVG/Fc-oxi-20min amarelas, recém preparadas, e fora da solução, ou seja, depois de a amostra PVG/Fc-oxi-20min passar pelos procedimentos de incorporação, lavagem e secagem, ela vai gradualmente convertendo-se para o verde se mantida sob atmosfera ambiente. Este processo foi acompanhado por espectroscopia UV-Vis, Figura 33.

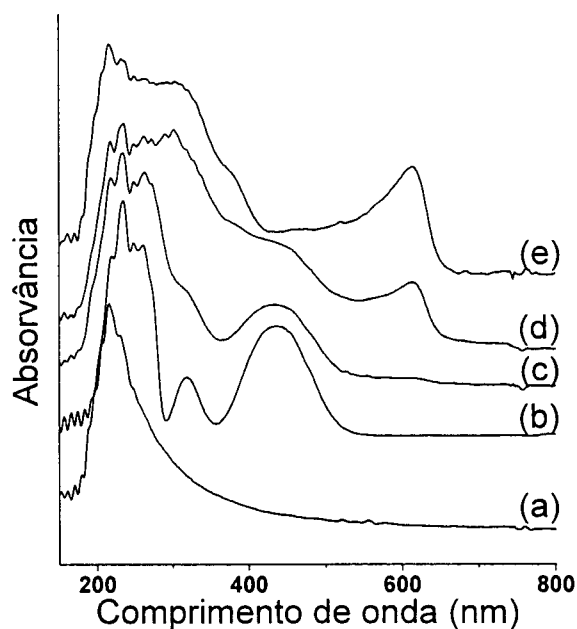


Figura 32: Espectros UV-Vis: (a) PVG, (b) Solução de ferroceno em hexano, (c) amostra PVG/Fc-oxi-20min, (d) amostra PVG/Fc-oxi-2h e (e) amostra PVG/Fc⁺.

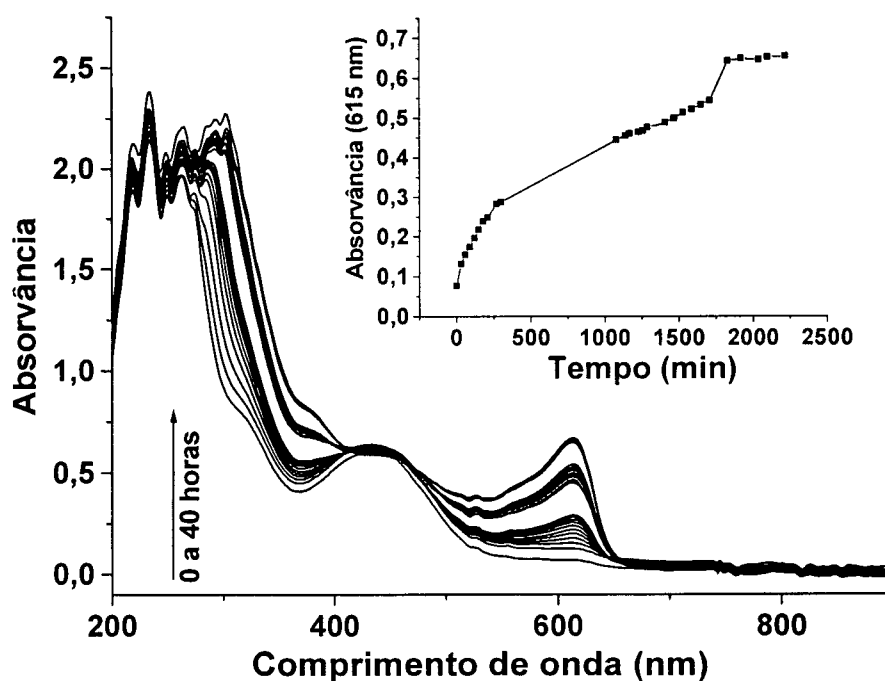


Figura 33: Espectros UV-Vis da amostra PVG/Fc-oxi-20min realizado ao ar. Os espectros foram coletados diretamente sobre a placa em diferentes intervalos de tempo. O detalhe mostra a evolução da banda em 615 nm.

A Figura 33 mostra um conjunto de espectros de uma amostra PVG/Fc-oxi-20min, inicialmente amarela, após 20 minutos de impregnação ao ar. Para coletar estes espectros, a amostra foi inserida no compartimento do espectrofotômetro sem que fosse retirada por um período de 40 horas. Os espectros foram coletados em diferentes tempos, conforme mostra a Figura 33. O tempo zero foi definido como o tempo em que a amostra foi posicionada no equipamento e o primeiro espectro foi coletado. De acordo com a Figura 33, podemos notar que o espectro do tempo zero é tipicamente o espectro do ferroceno, sem apresentar a banda em 615 nm. Entretanto, de acordo com a passagem do tempo, a banda aparece e é intensificada consideravelmente. Este é um importante resultado porque mostra que o processo envolvendo a conversão amarelo-verde é causada por algum tipo de interação entre o ferroceno incorporado e a superfície dos poros do PVG, o que não ocorre quando do contato apenas entre o PVG e a solução de ferroceno, mas somente quando as moléculas de ferroceno são incorporadas ao PVG na presença de ar. No detalhe da Figura 33 é mostrada a evolução da absorvância da banda em 615 nm com o tempo.

As amostras foram caracterizadas por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). O espectro da amostra PVG/Fc-oxi-2h coletado em 77K é apresentado na Figura 34. Como esperado não foram detectados sinais nos espectros de EPR do PVG ou do ferroceno. Analisando o espectro da Figura 34 referente à amostra PVG/Fc-oxi-2h, onde se supõe que o ferroceno foi oxidado para o cátion ferricínio (e conseqüentemente o ferro passou a ter estado de oxidação 3+), notamos claramente os sinais de Fe^{3+} em $g = 9,1$ e $4,3$ (correspondentes ao Fe^{3+} em alto spin e sítios rômnicos) e $g =$

2,07 (também de Fe^{3+} em estrutura cúbica). Estes valores de g indicam a ocorrência de Fe^{3+} em domínios diluídos, em dois ambientes químicos diferentes, e são comparados com os valores reportados para o ferricínio formado pela oxidação de moléculas de ferroceno adsorvidas na rede da zeólita MCM-41.^[163] Estes resultados confirmam que as moléculas de ferroceno foram oxidadas depois da incorporação nos poros do PVG.

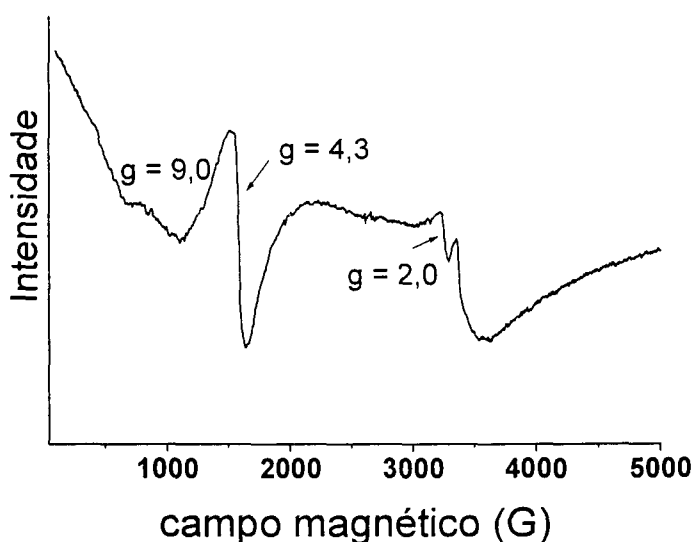


Figura 34: Espectro de EPR da amostra PVG/Fc-oxi-2h obtido a 77 K.

A amostra PVG-Fc-oxi-2h foi também caracterizada por espectroscopia Mössbauer de acordo com a Figura 35. O espectro à temperatura ambiente é caracterizado por um pico largo e assimétrico correspondente a íons Fe^{3+} em dois sítios não equivalentes, confirmando assim o resultado obtido por EPR. O melhor ajuste deste espectro origina dois dubletos com os seguintes parâmetros:

dubleto 1: deslocamento isomérico = $0,35(2) \text{ mm.s}^{-1}$, desdobramento de quadrupolo = $0,98(4) \text{ mm.s}^{-1}$, área = $48(6)\%$;

dubleto 2: deslocamento isomérico = $0,26(2) \text{ mm.s}^{-1}$, desdobramento de quadrupolo = $0,31(4) \text{ mm.s}^{-1}$, área = $52(8)\%$.

A observação dos espectros UV-Vis das Figuras 32 e 33 pode indicar ainda a ocorrência de ferroceno não-oxidado (além do cátion ferricínio), uma vez que a banda referente ao ferroceno presente em aproximadamente 435 nm não desaparece nos espectros com o aparecimento da banda em 615 nm. Os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer, entretanto, indicam claramente que os átomos de ferro do ferroceno foram oxidados, levando à formação do cátion ferricínio. De acordo com a literatura, o espectro do ferroceno apresenta tipicamente um dubleto com o deslocamento isomérico de $\sim 0,40 \text{ mm.s}^{-1}$ e desdobramento de quadrupolo $\sim 2,40 \text{ mm.s}^{-1}$, correspondendo às linhas de ressonância em torno de 1,6 e $0,8 \text{ mm.s}^{-1}$).^[164,165] Desta forma, sua ocorrência não foi detectada no espectro ilustrado na Figura 35. Uma possível explicação para esta aparente discrepância consiste no fato de que as análises de UV-Vis foram sempre realizadas em amostras recém-preparadas, enquanto que os espectros Mössbauer foram obtidos em amostras preparadas com seis meses de antecedência.

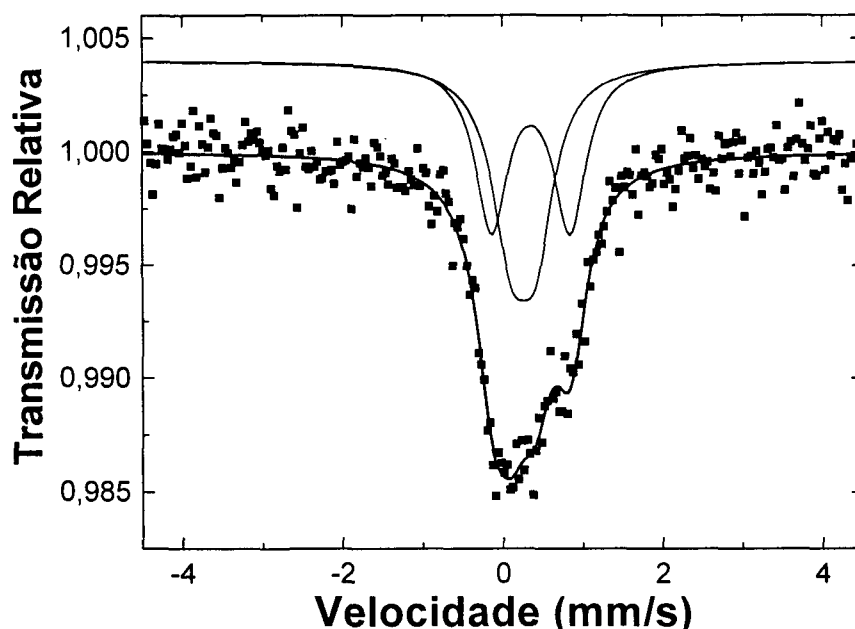


Figura 35: Espectro Mössbauer ^{57}Fe da amostra PVG/Fc-oxi-2h.

Na tentativa de entender o ambiente químico do ferroceno incorporado ao PVG, foram realizadas medidas de absorção de raios X na região de XANES e EXAFS. O processo básico destas técnicas consiste na excitação de elétrons localizados nos níveis próximos do núcleo (camadas K ou L) do átomo absorvedor através da absorção de raios X. As transições eletrônicas causadas pela absorção de energias menores que a energia de ligação só ocorrem quando o átomo absorvedor possui estados localizados não-ocupados ou parcialmente desocupados. Esta faixa de absorção denomina-se de região de pré-borda, e como tais transições têm pouca probabilidade de ocorrer, pois são transições proibidas e produzem somente pequenas oscilações no espectro de absorção. A posição exata do pico de absorção nesta região depende do estado de oxidação do absorvedor, sítio de simetria e da natureza da ligação.^[166]

Se a energia do fóton incidente é suficiente para retirar os elétrons localizados nos níveis internos, então a absorção deixa de decrescer gradualmente com o aumento de energia e aumenta drasticamente, observando-se um salto no espectro de absorção. Esse aumento verificado no espectro é denominado de borda de absorção, e a energia onde ocorre a absorção depende da energia de ligação dos elétrons ao átomo, sendo portanto uma característica de cada elemento químico. Quando ocorre a absorção de energia maior que a energia de ligação, ocorre a transição para o contínuo.^[167-170] A Figura 36, mostra o exemplo de um espectro de absorção de raios X, na região da borda de absorção e do espectro contínuo.

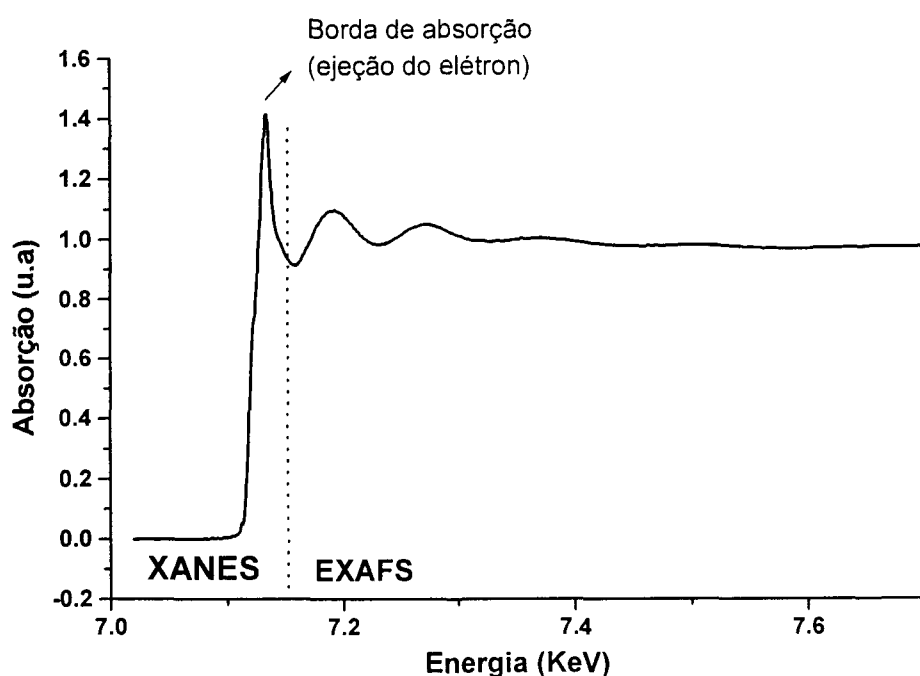


Figura 36: Espectro de absorção de raios X na região de XANES e EXAFS.

A região de XANES é compreendida da região de pré-borda até a faixa de 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. O espectro XANES trabalha na região onde o

comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos entre o elétron ejetado com os elétrons dos átomos vizinhos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido.^[166]

Na região de EXAFS a absorção de energia ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves na absorção. No espectro EXAFS estão envolvidos apenas dois átomos, um absorvedor (no caso o ferro) e outro retroespalhador (átomos da primeira ou segunda camada de coordenação), ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região, o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis.^[166]

A Figura 37 mostra o espectro XANES na região de pré-borda da amostra PVG/Fc-oxi-2h (Figura 37-b). Os espectros do ferroceno (Figura 37-a), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figura 37-c) e ferro metálico (Figura 37-d), usados como referência, são também apresentados. À primeira vista não notamos diferenças significativas entre o espectro do ferroceno e da amostra PVG/Fc-oxi-2h. Todos os picos denominados de A, B, C e D são característicos do ferroceno.^[171] O pico A corresponde a uma transição $1s \rightarrow 3d$ do Fe.^[172] A posição deste pico na pré-borda é sensível à valência do ferro.^[172] A atribuição do pico B é incerta e varia com a distância de ligação Fe-C. A energia destes picos na amostra

PVG/Fc-oxi-2h (Figura 37-b) é a mesma da amostra padrão de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figura 37-c), e está deslocada em 2 eV para maior energia quando comparada com o ferroceno puro (Figura 37-a), indicando o aumento do estado de oxidação formal do ferro na amostra PVG/Fc-oxi-2h. Novamente, estes resultados são compatíveis com os dados obtidos previamente e corroboram a ocorrência do ferricínio nas amostras de PVG incorporadas com ferroceno.

Foram realizados ainda espectros de EXAFS que foram ajustados com transformada de Fourier (Figura 38). As curvas do ferroceno (Figura 38-a) e da amostra PVG/Fc-oxi-2h (Figura 38-b) são muito similares. Somente um pico proeminente é encontrado na curva pela transformada de Fourier destas amostras, sendo este atribuído à ligação Fe-C. O melhor ajuste para os dados da amostra PVG/Fc-oxi-2h são os seguintes: número de coordenação do ferro $N = 10,78$, comprimento da ligação Fe-C = 2,045 Å, e fator de Debye-Waller $\sigma^2 = 1,5 \times 10^{-4} \text{ Å}^2$. O número de coordenação do ferro e o comprimento da ligação intramolecular Fe-C na amostra PVG/Fc são um pouco diferentes dos valores observados para o ferroceno puro ($N = 10$ e $R = 2,047 \text{ Å}$), como reportado previamente para o cátion ferricínio.^[173]

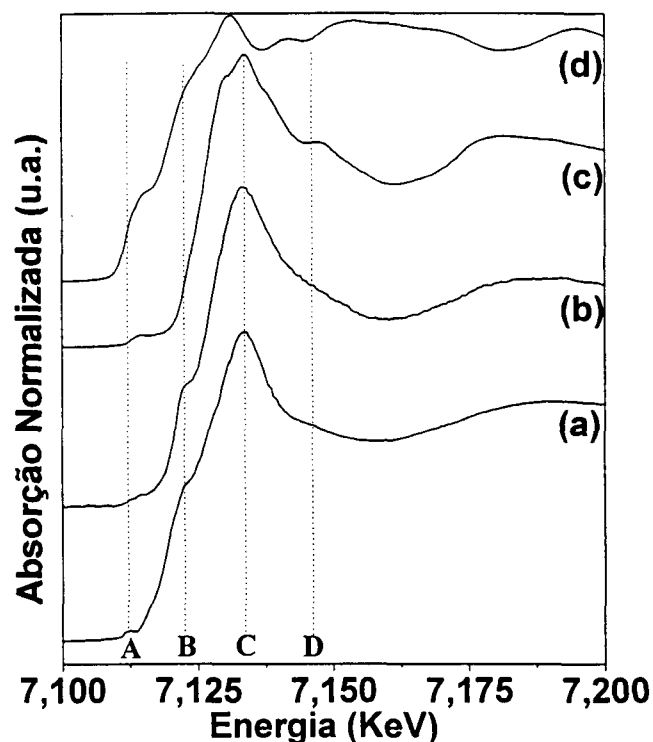


Figura 37: Espectros XANES: (a) ferroceno, (b) PVG/Fc-oxi-2h, (c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (d) ferro.

De acordo com os resultados apresentados até o momento, fica claro que depois do processo de incorporação, o ferroceno é oxidado para o cátion ferricínio dentro dos poros do PVG. Entretanto, ainda não foi discutido quem atua como agente de oxidação neste processo. Baseado em evidências experimentais, e no fato do processo de oxidação ocorrer mesmo que a placa de PVG seja mantida em solução ou mantida exposta ao ar, nós supomos que a oxidação do ferroceno foi promovida pelo oxigênio proveniente do ar. Embora à primeira vista esta hipótese possa parecer improvável (uma vez que, como citado previamente, o ferroceno é muito estável ao ar), cabe salientar que a superfície dos poros do PVG é formada por uma alta concentração de

grupamentos silanóis ácidos, e que o ferroceno é oxidado pelo ar na presença de ácidos.

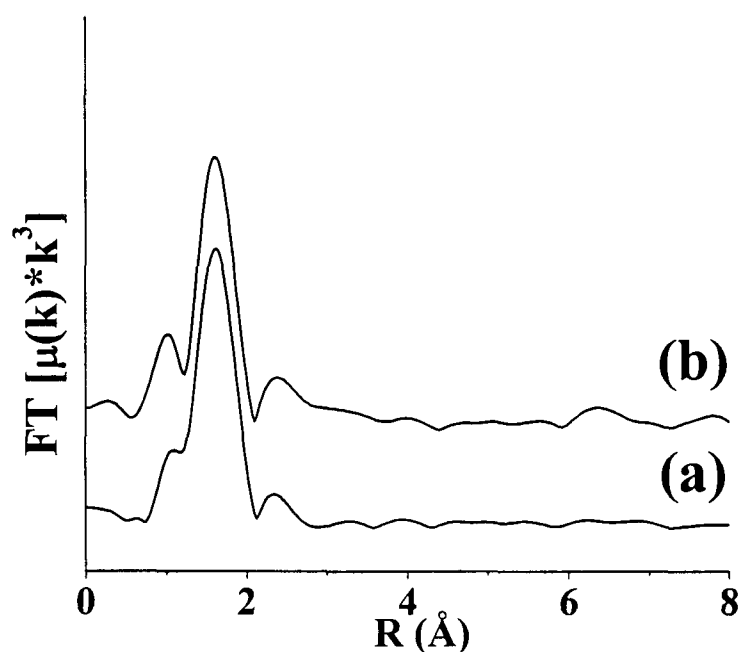


Figura 38: Transformada de Fourier obtidas dos espectros de EXAFS: (a) ferroceno e (b) PVG/Fc-oxi-2h.

Para verificar a influência do oxigênio na oxidação do ferroceno impregnado, foi realizado um processo de imobilização, usando atmosfera de argônio e outro experimento conduzido ao ar nas mesmas condições. Como esperado, para a amostra impregnada em atmosfera inerte a cor verde não foi formada mesmo depois de 50 horas de impregnação. A amostra ficou com cor fortemente amarela e o espectro UV-Vis (Figura 39-a) apresentou apenas as bandas do ferroceno. Para a amostra impregnada ao ar, o espectro apresentou novamente a banda em 615 nm (Figura 39-b), confirmando que o oxigênio na presença dos grupos silanóis da superfície do PVG, é responsável pela oxidação do ferroceno.

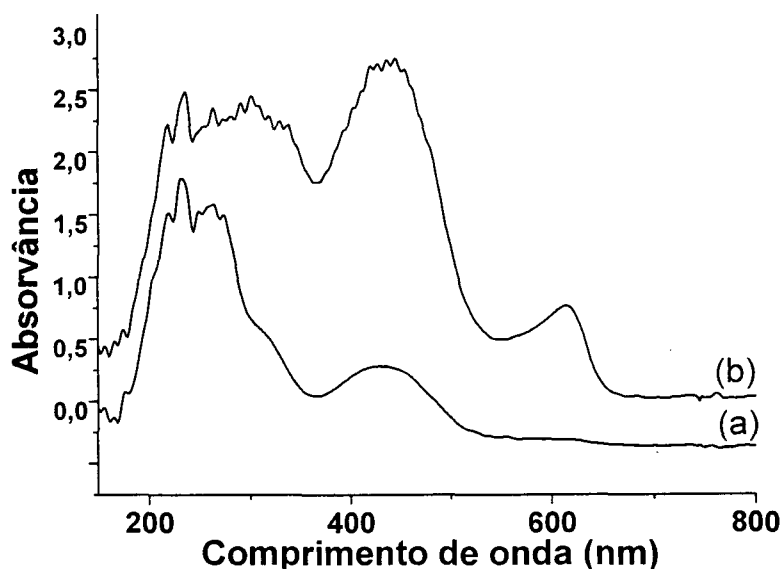


Figura 39: Espectros UV-Vis: (a) amostra PVG-Fc-in-50h; (b) PVG-Fc-oxi-50h.

A reação de oxidação pode ser representada pela equação 5:



Através desta equação percebemos que o Si-O^- remanescente na superfície dos poros do PVG atua como contra-ânion para estabilizar o cátion ferricínio. Este fato é suportado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Figura 40) na qual a presença de uma banda forte em 3740 cm^{-1} (observada no espectro do PVG e atribuída ao estiramento O-H dos grupos silanóis de superfície) tem sua intensidade fortemente diminuída no espectro da amostra PVG/Fc-oxi-2h, indicando uma diminuição no número de ligações Si-O-H depois da impregnação e oxidação do ferroceno dentro do PVG.

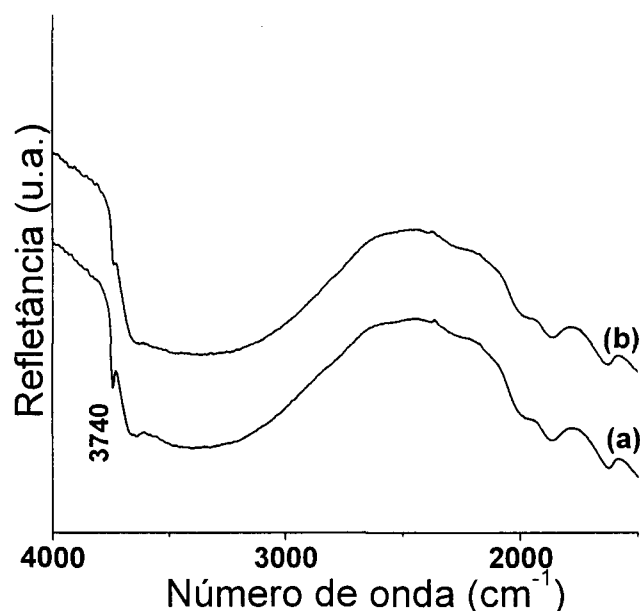


Figura 40: Espectros Infravermelho: (a) PVG e (b) amostra PVG/Fc-oxi-2h.

4.2 Pirólise das amostras de PVG impregnadas com ferroceno em atmosfera inerte

As amostras impregnadas com ferroceno foram submetidas a tratamento térmico em diferentes temperaturas, sob atmosfera de argônio e ao ar. A pirólise das amostras PVG/Fc-oxi-2h em atmosfera de argônio resultou em um produto com a cor típica de formação de carbono, levando à formação de amostras PVG/C. As amostras PVG/Fc-in-2h (onde não ocorreu a oxidação do ferroceno) também foram submetidas a tratamento térmico. Neste último procedimento, entretanto, o material resultante ficou transparente e sem cor, muito similar ao apresentado pelo PVG puro, indicando que o ferroceno impregnado foi sublimado durante o tratamento térmico, como esperado para o ferroceno “livre”. Estes dados sugerem que, quando não oxidado (amostra PVG/Fc-in-2h) o ferroceno interage fracamente com os poros da superfície do PVG. Por outro lado, quando a oxidação do ferroceno ocorre, resultando em

cátions ferricínio interagindo fortemente com a superfície dos poros do PVG (como esboçado na equação 5), o tratamento térmico ocorre sem a perda do composto impregnado por sublimação, resultando em uma estrutura de carbono dentro dos poros do PVG. O PVG permanece estável após o tratamento térmico a 900-1100 °C. Nestas temperaturas, os grupos silanóis presentes nas paredes dos poros são condensados, formando água, e a estrutura dos poros permanece aberta.^[174-176] Os nanocompósitos PVG/C formados pela pirólise do PVG-Fc-oxi-2h a diferentes temperaturas representam novos materiais híbridos carbono/sílica.

O tratamento das amostras PVG/C com HF dissolve a fração vítrea, resultando em um material formado por carbono. Através de controle gravimétrico do carbono insolúvel obtido, resultante do tratamento com HF da amostra PVG/C-900, obteve-se aproximadamente $4,48 \times 10^{-4}$ g de carbono/g de PVG, o que representa um rendimento de carbono de 38,8% (considerando $1,8 \times 10^{-3}$ g de ferroceno previamente impregnado para cada grama de PVG). É importante salientar que o controle gravimétrico deste processo não é trivial, uma vez que uma fração significativa da massa perdida durante o tratamento térmico pode ser atribuída à água, resultante da condensação dos grupos silanóis presentes na superfície do PVG, promovida pelo aumento da temperatura. Desta forma, o rendimento de carbono pode ser maior que o descrito anteriormente. A quantidade de carbono pode ser aumentada, através do aumento da quantidade de ferroceno impregnada no PVG.

A Figura 41 mostra o espectro Raman das amostras de carbono resultante do tratamento térmico das amostras PVG/C a 900, 1000 e 1100 °C (Figuras 41-a, 41-b e 41-c, respectivamente). Dois modos Raman principais

são observáveis em todos os espectros na Figura 41, em aproximadamente 1590 e 1350 cm^{-1} . A banda em 1590 cm^{-1} refere-se à banda G, e é atribuída ao modo E_{2g} do grafite.^[176] A banda em aproximadamente 1350 cm^{-1} refere-se à banda D, e é atribuída ao modo de desordem induzida devido ao pequeno tamanho de partícula, ou ainda devido à distorção de rede.^[177]

A Figura 42 mostra um detalhe das bandas D e G do espectro Raman destas amostras. As bandas D e G estão presentes em vários materiais de carbono contendo ligações sp^2 , e a frequência, intensidade e largura de linha destas bandas são dependentes do grau de desordem estrutural.^[178] Deslocamentos para menor frequência, bem como uma diminuição da razão I_D/I_G , são frequentemente associadas ao aumento do grau de grafitação do material.

Os espectros dos carbonos obtidos a 900 °C (Figura 41-a) e 1000 °C (Figura 41-b) apresentam somente as bandas D e G, em 1593 e 1353 cm^{-1} , respectivamente. Não foram observadas diferenças significativas entre estes dois espectros, indicando uma desordem estrutural similar nos carbonos formados em 900 ou 1000 °C. O espectro do carbono formado em 1100 °C (Figura 41-c), apresenta um claro deslocamento das bandas D e G, quando comparado com os espectros dos produtos formados em temperaturas menores (de 1593 e 1353 para 1576 e 1328 cm^{-1} , respectivamente, como observado na Figura 42). Este deslocamento, juntamente com o aparecimento de uma banda bem definida em 2684 cm^{-1} no espectro da amostra formada a 1100 °C, indica um aumento no grau de grafitação do material. A banda em 2684 cm^{-1} é um sobretom da banda D, sendo característica de amostras de

carbono grafitizadas, tais como HOPG (grafite pirolítico altamente orientado) e NTCs de paredes múltiplas ou simples.^[179]

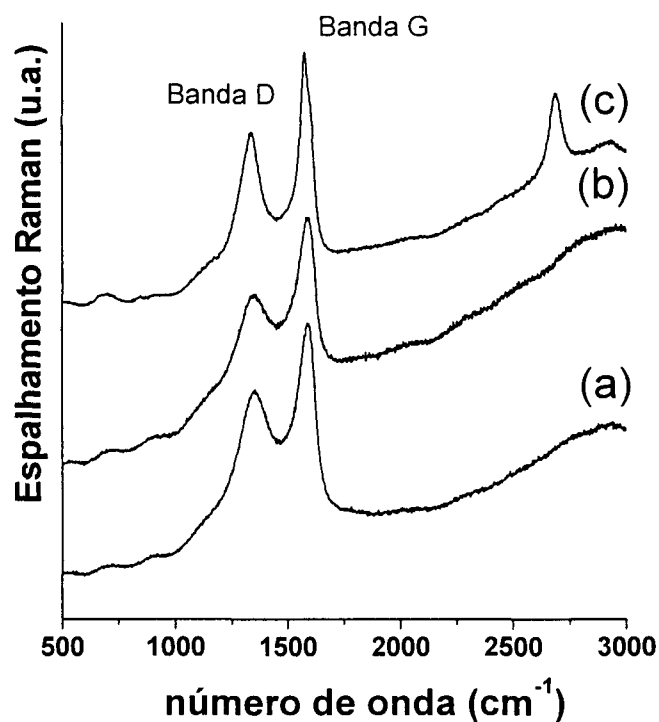


Figura 41: Espectros Raman de materiais carbonáceos obtidos após o tratamento com HF do produto de pirólise da amostra PVG/Fc-oxi-2h: (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1100 °C.

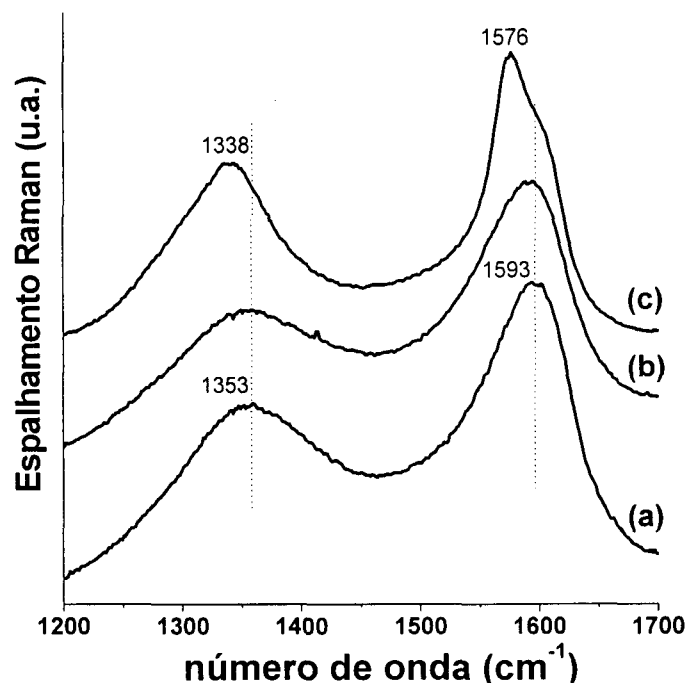


Figura 42: Detalhes dos espectros Raman apresentados na Figura 39, na região de 1200 a 1700 cm^{-1} (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1100 °C.

A Figura 43 mostra os espectros de EPR dos materiais resultantes da pirólise da amostra PVG/Fc-oxi-2h antes do tratamento com HF. O espectro da amostra PVG/C-900 apresenta, em baixa intensidade, um sinal em $g = 4,3$ correspondente ao Fe^{3+} em sítios rômnicos, e um sinal de radical em $g = 1,977$, característico de elétrons desemparelhados em estruturas de carbono amorfo.^[180] A linha de radical livre está sobre uma linha larga de Fe^{3+} (g próximo de 2,0) característica de íons Fe^{3+} em domínios concentrados em alto spin, mostrando interações do tipo $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$. O espectro da amostra PVG/C-1000 (Figura 43-b) mostra um aumento da intensidade dos íons Fe^{3+} em domínios concentrados ($g = 2,4$) com uma largura de linha $\Delta H_{pp} = 1200 \text{ G}$, indicando uma forte interação entre os íons $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$, além da linha do radical

livre como descrito anteriormente. Na amostra PVG/C-1100, o espectro de EPR apresenta uma linha típica de íons Fe^{3+} em simetria cúbica ($g = 2,036$ e ΔH_{pp} ao redor de 400 G). A linha de radical livre de carbono pode ser observada na pequena assimetria desta linha, como destacado na Figura 43-c).

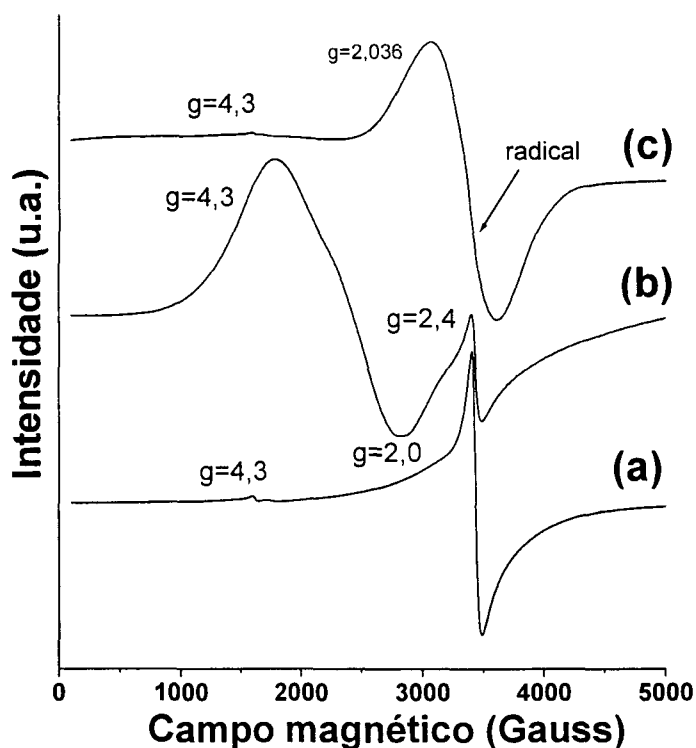


Figura 43: Espectros de EPR: (a) PVG/C-900, (b) PVG/C-1000 e (c) PVG/C-1100.

Depois do tratamento com HF, o sinal de Fe^{3+} não é mais observado nos espectros das amostras obtidas em menores temperaturas (PVG/C-900 e PVG/C-1000, Figura 44-a e 44-b), indicando que as espécies de ferro resultantes da pirólise também são solubilizadas através do tratamento com HF. Os materiais resultantes são compostos somente por carbono amorfo, com

o sinal típico de radical em $g = 1,997$. Este resultado concorda com aquele obtido por espectroscopia Raman apresentado na Figura 41.

O espectro de EPR da amostra PVG/C-1100 (Figura 44-c) apresenta um comportamento muito diferente, caracterizado por um sinal intenso e largo de Fe^{3+} (ΔH_{pp} aproximadamente 3000 G), o que indica um forte acoplamento Fe^{3+} - Fe^{3+} . Somente este sinal de Fe^{3+} permanece depois do tratamento com HF, indicando que, ao contrário das outras amostras, a espécie de ferro presente não é solubilizada pelo tratamento com HF.

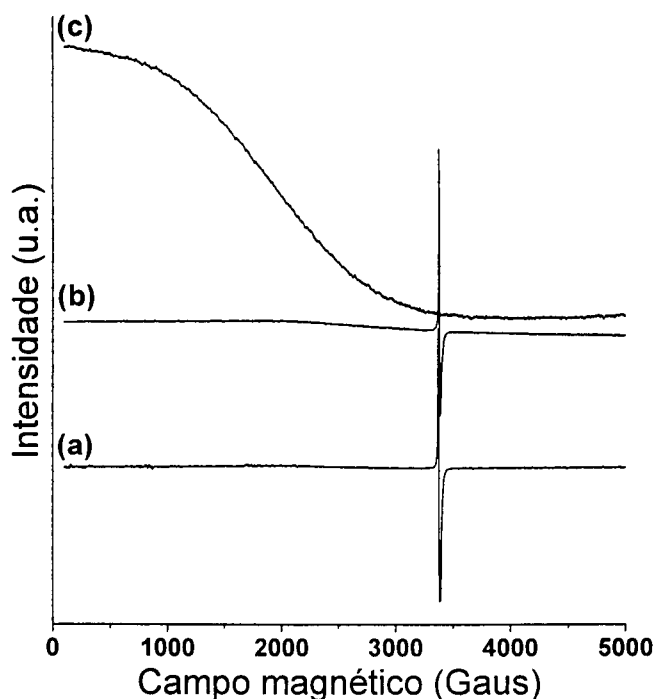


Figura 44: Espectros EPR: (a) C-900, (b) C-1000 e (c) C-1100.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra C-900 são mostradas na Figura 45-A e 45-B. Estas imagens corroboram os dados obtidos pelas espectroscopias Raman e EPR, mostrados nas Figuras 41 e 44 respectivamente. Observa-se que o material é formado por

aglomerados de pequenas partículas de carbono amorfo. Na amostra formada a 1100 °C, entretanto, este comportamento é bem diferenciado, de acordo com o observado nas Figuras 45-C-F. Nesta amostra é possível ver a ocorrência de pequenos NTCs, misturados com estruturas grafíticas e carbono amorfo. As Figuras 45-C e 45-D mostram partículas escuras embebidas em uma massa (provavelmente formada por carbono), e pequenos NTCs. Estas partículas de maior contraste referem-se provavelmente às espécies contendo ferro detectadas por EPR. A Figura 45-E mostra claramente os NTCs e muitas estruturas de carbono. O detalhe da Figura 45-E apresenta um NTC de parede múltipla que ocorre nesta amostra. A Figura 45-F apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão modo alta resolução (HRTEM) de uma estrutura grafítica, onde a distância de 0,34 nm pode ser medida entre os planos cristalinos. É nítido na imagem que a estrutura de carbono está ao redor de uma partícula escura, como uma partícula de ferro. As imagens apresentadas nas Figuras 45-C, D e E são altamente elucidativas a respeito da permanência dos compostos de ferro depois do tratamento com HF da amostra pirolisada a 1100 °C, conforme observado por espectroscopia de EPR. Pelas imagens fica evidente que as espécies contendo ferro ficam protegidas pelas estruturas de carbono, que não permitem o acesso do HF.

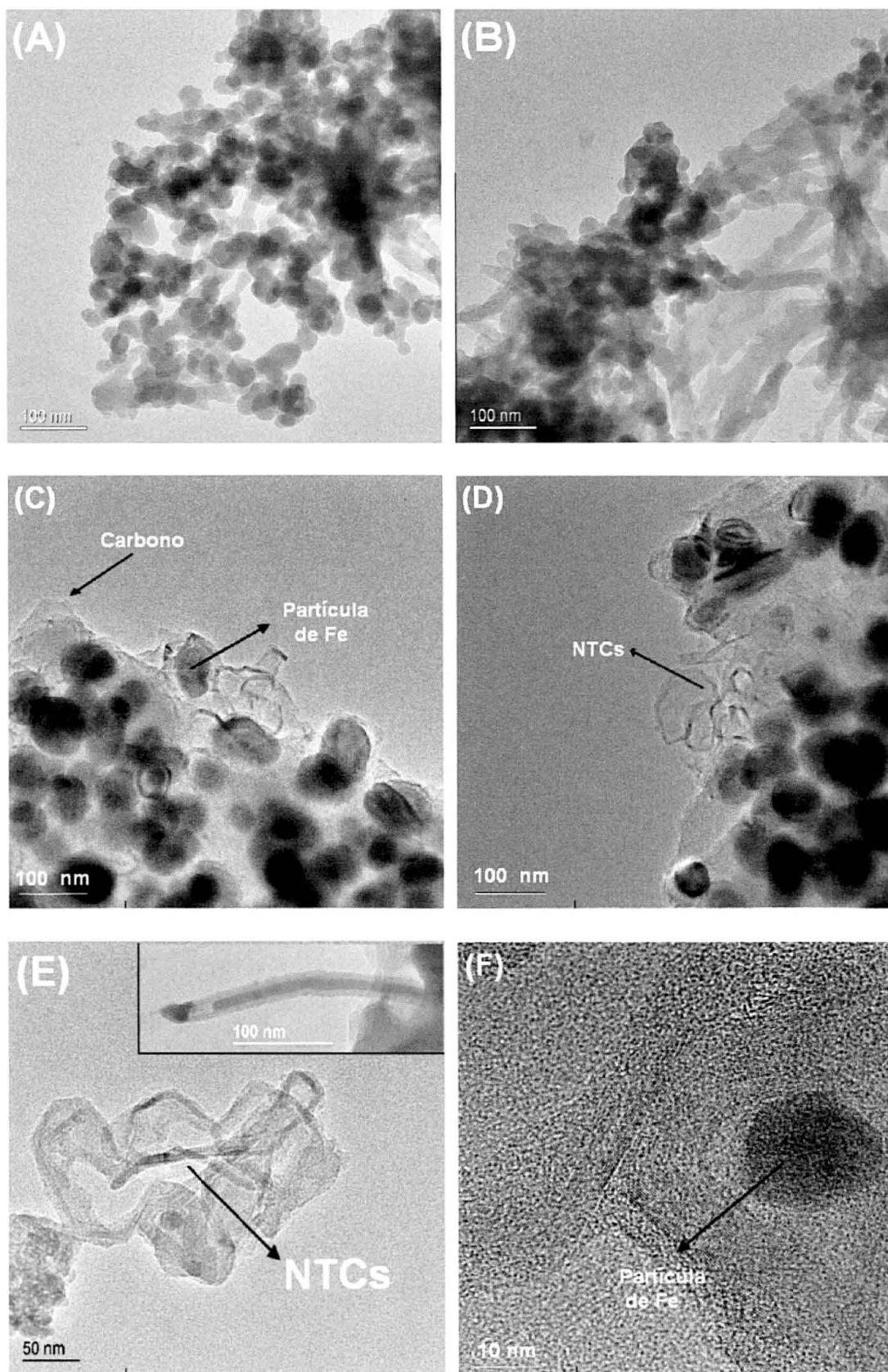


Figura 45: Imagens de MET de amostras de carbono obtidas após o tratamento com HF do produto de pirólise de PVG/Fc-oxi-2h (A,B) C-900 (C,D,E,F) C-1100.

4.3 Pirólise ao ar da amostra impregnada com ferroceno

A amostra PVG/Fc-oxi-2h foi também submetida a tratamento térmico ao ar, para levar a conversão do ferricínio para óxido de ferro, visando a obtenção de um nanocompósito do tipo vidro/nanopartículas de óxido (amostra PVG/óxido). O produto resultante é um material homogêneo e transparente, de coloração marrom avermelhada. Os espectros UV-Vis do PVG e da amostra PVG/óxido são apresentados na Figura 46. O espectro da amostra pirolisada apresenta uma borda de absorção em aproximadamente 680 nm, e duas bandas em 404 nm e 470 nm (ombro), que podem ser atribuídas a transições de transferência de carga ligante-metal $p_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$ envolvendo os ligantes do oxigênio e os centros de Fe^{3+} .^[181]

Sabe-se que os grupos silanóis da superfície dos poros do PVG são regenerados depois da etapa de tratamento térmico, o que significa que é possível repetir a impregnação de ferroceno em uma amostra depois da pirólise, e repetir a pirólise novamente. Este ciclo impregnação/pirólise/impregnação/pirólise pode ser realizado várias vezes, para aumentar a quantidade de óxido no material final. Este procedimento é muito importante a fim de caracterizar a espécie de ferro resultante do tratamento térmico ao ar da amostra PVG/óxido.

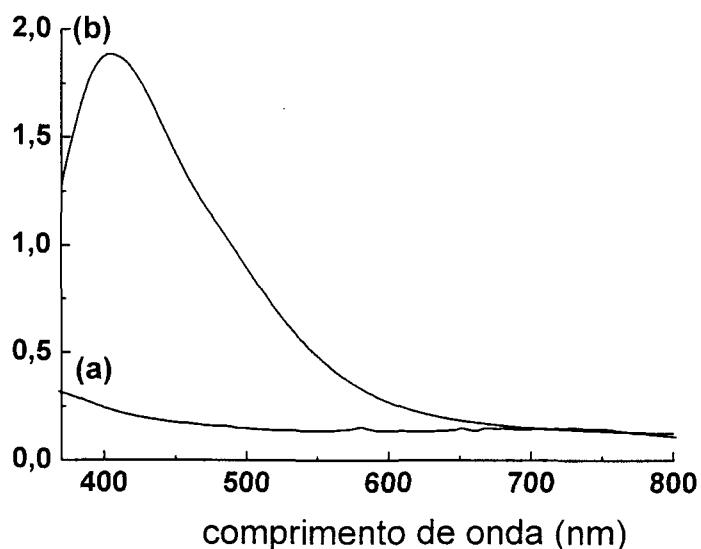


Figura 46: Espectros UV-Vis: (a) PVG e (b) PVG/óxido.

A Figura 47 mostra o espectro Raman de uma amostra resultante do tratamento térmico do PVG/óxido, onde o ciclo de impregnação e pirólise foi repetido cinco vezes. Todas as bandas apresentadas no espectro foram atribuídas a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[182,183] indicando que este óxido foi formado. Um espectro de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é apresentado na Figura 47-a para comparação. Notamos que as larguras de linha das bandas do espectro da amostra PVG/óxido são maiores do que para o óxido puro, provavelmente devido ao pequeno tamanho de partícula obtido dentro da estrutura porosa do PVG.

Para esta etapa do trabalho, podemos concluir que através de um procedimento simples de incorporação do ferroceno ao PVG e a sua posterior pirólise, obtivemos materiais nanocompósitos do tipo vidro/carbono amorfo, vidro/NTCs e vidro/óxido de ferro. A oxidação do ferroceno impregnado gerando o cátion ferricínio é considerada essencial para a formação dos nanocompósitos, devido à forte interação entre o cátion e a superfície dos

poros do PVG, que retém o composto impregnado quando a amostra é tratada a altas temperaturas. A Figura 48 traz um resumo esquemático dos principais resultados obtidos nesta etapa do trabalho, visando a obtenção de diferentes materiais nanocompósitos.

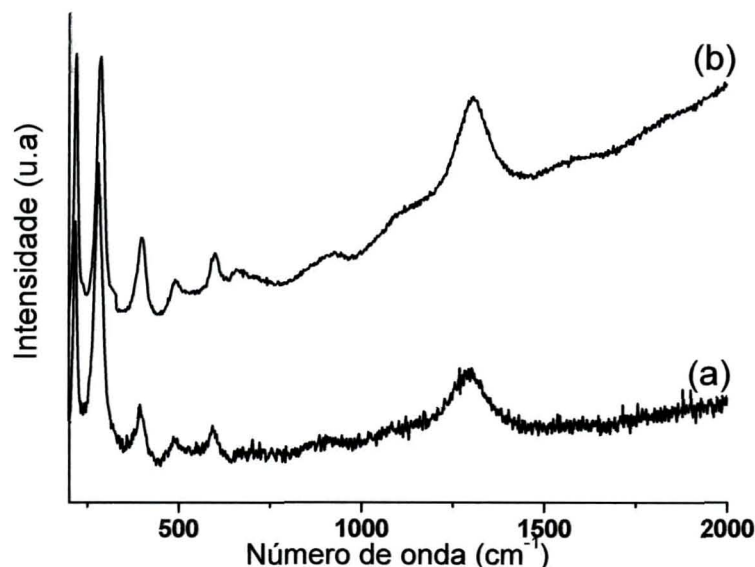


Figura 47: Espectros Raman: (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (b) PVG/óxido.

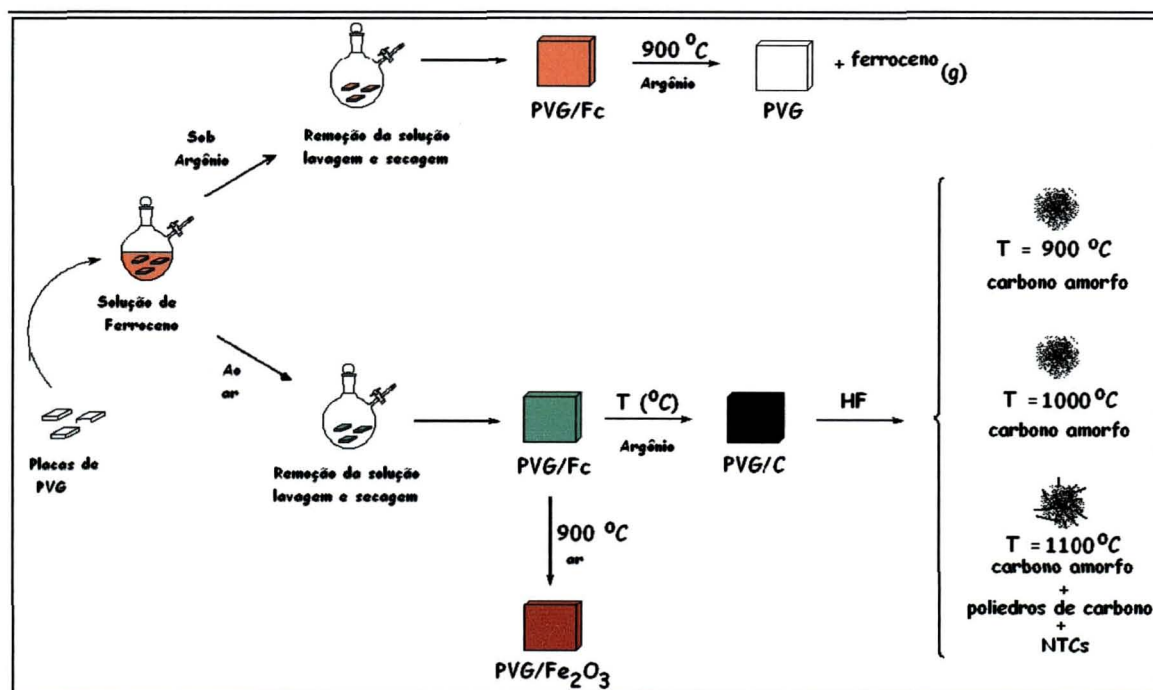
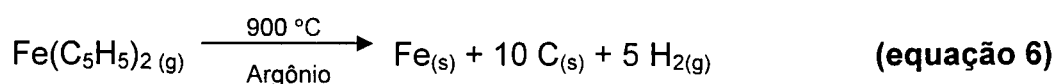


Figura 48: Representação esquemática das rotas de obtenção de materiais compósitos sílica/carbono e sílica/óxido de ferro.

Como consideração final, cabe salientar que a pirólise do ferroceno impregnado no PVG a 1100 °C corresponde a uma rota no estado sólido para a produção de NTCs, bastante diferenciada das rotas comumente descritas para estes materiais.

4.4 Síntese de nanotubos de carbono através do processo CVD

O segundo grande objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de sistemáticas de síntese de nanotubos de carbono através do processo CVD (*chemical vapor deposition*), utilizando ferroceno ou uma mistura de ferroceno e $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ como precursores. O motivo da utilização do $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ é que este se decompõe durante a etapa de aquecimento liberando CO, que pode atuar como fonte de carbono, juntamente com o ferroceno. A influência do substrato também foi estudada, através da utilização de placas de PVG e da própria superfície do tubo de quartzo como substrato para o crescimento de NTC. A reação de produção de nanotubos a partir do ferroceno, supondo ambiente totalmente livre de oxigênio, pode ser representada da seguinte forma:



As amostras obtidas em ambos os processos (CVD-1, somente com ferroceno e CVD-2, mistura ferroceno + $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$) foram caracterizadas por difratometria de raios X, Figura 49. Todas as amostras apresentam o pico referentes aos planos (002) do grafite em $d=0,34$ nm, que pode indicar que os NTCs de camadas múltiplas foram formados. Nota-se, ainda, em todas as amostras, picos relativos a $\alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 .^[184-186] Comparando-se a

intensidade relativa dos picos dos difratogramas de cada amostra, nota-se que a fração de óxidos obtida na superfície do PVG para ambos os processos é maior do que a obtida nas paredes do tubo de quartzo. Um dado interessante observado na Figura 49 é a presença de picos relacionados a carbeto de ferro ($\text{Fe}_3\text{C}^{[187]}$) detectado nas amostras do tubo de quartzo, e não observada na superfície do PVG. A formação de Fe_3C como subproduto na síntese dos NTCs tem sido reportada na literatura,^[188] e o mecanismo de formação ainda permanece desconhecido. A presença de óxidos de ferro pode ser devido à pequena quantidade de oxigênio presente no cilindro de argônio utilizado na realização do experimento.

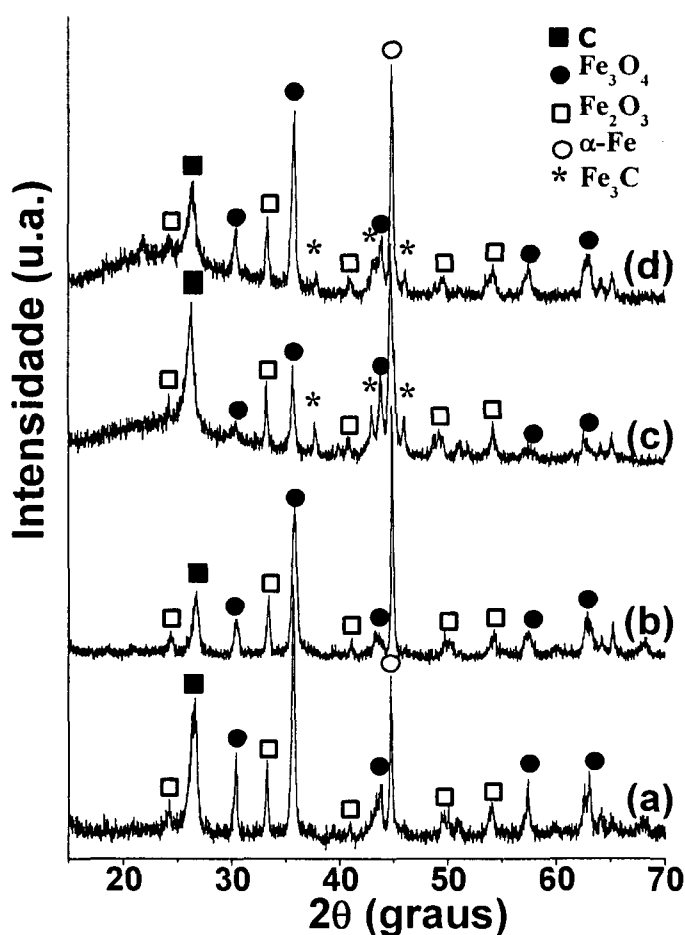


Figura 49: Difratogramas de raios X das amostras obtidas no CVD-1 e CVD-2: (a) C-PVG-CVD1, (b) C-PVG-CVD2, (c) C-quartzo-CVD1, (d) C-quartzo-CVD2.

As amostras obtidas através do processo de CVD foram também caracterizadas por espectroscopia Raman, e os espectros estão mostrados na Figura 50. Observa-se a presença das bandas D e G, além da banda G' em aproximadamente 2700 cm^{-1} que pode ser indicativo da formação de NTCs.^[189] Bandas atribuídas a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[190] são também observadas. Os valores de I_D/I_G de cada amostra encontram-se indicados ao lado de cada espectro.

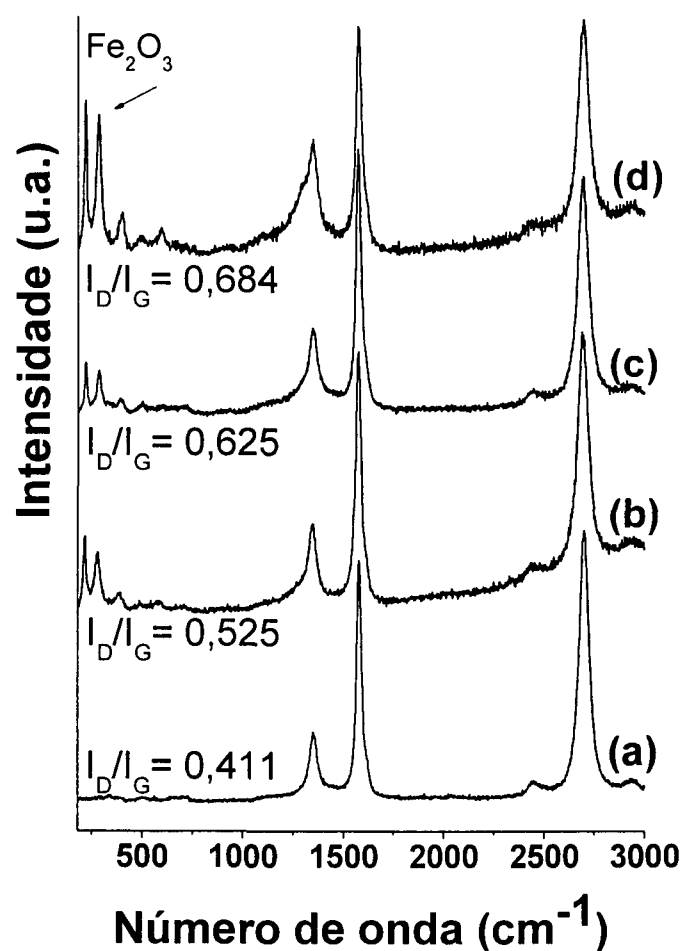


Figura 50: Espectros Raman das amostras obtidas no CVD-1 e CVD-2: (a) C-PVG-CVD1, (b) C-quartzo-CVD1, (c) C-PVG-CVD2, (d) C-quartzo-CVD2.

Todas as amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens da amostra C-quartzo-CVD1 (precursor somente ferroceno) estão presentes na Figura 51. A distribuição de diâmetro dos NTCs presentes nesta amostra, é apresentada na Figura 52. A Figura 53 traz as imagens para a amostra C-quartzo-CVD2 (precursor ferroceno + $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$), e a Figura 54, a respectiva distribuição de diâmetro dos NTCs formados.

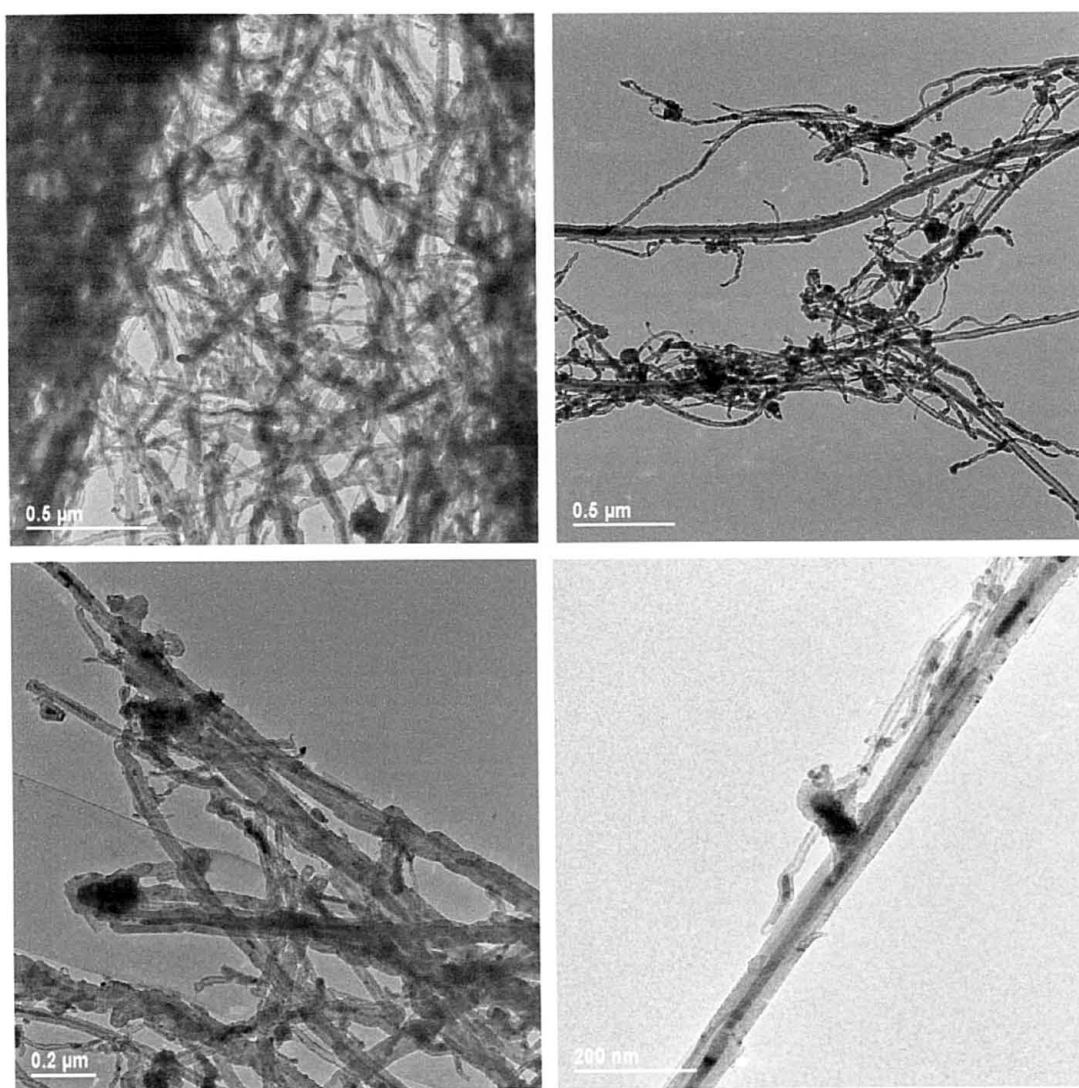


Figura 51: Imagens de MET do carbono obtido na superfície do tubo de quartzo no procedimento CVD 1 (amostra C-quartzo-CVD 1).

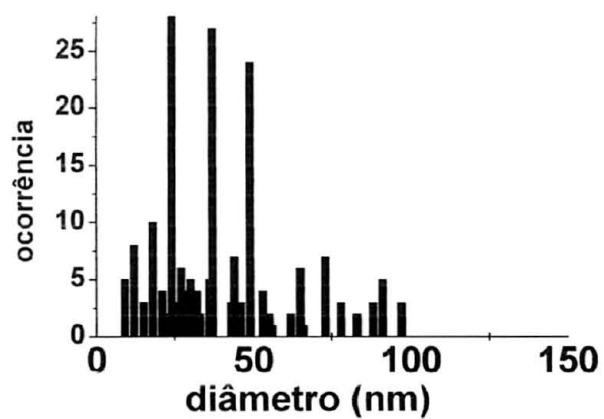


Figura 52: Distribuição de diâmetro dos NTCs da amostra C-quartzo-CVD 1.

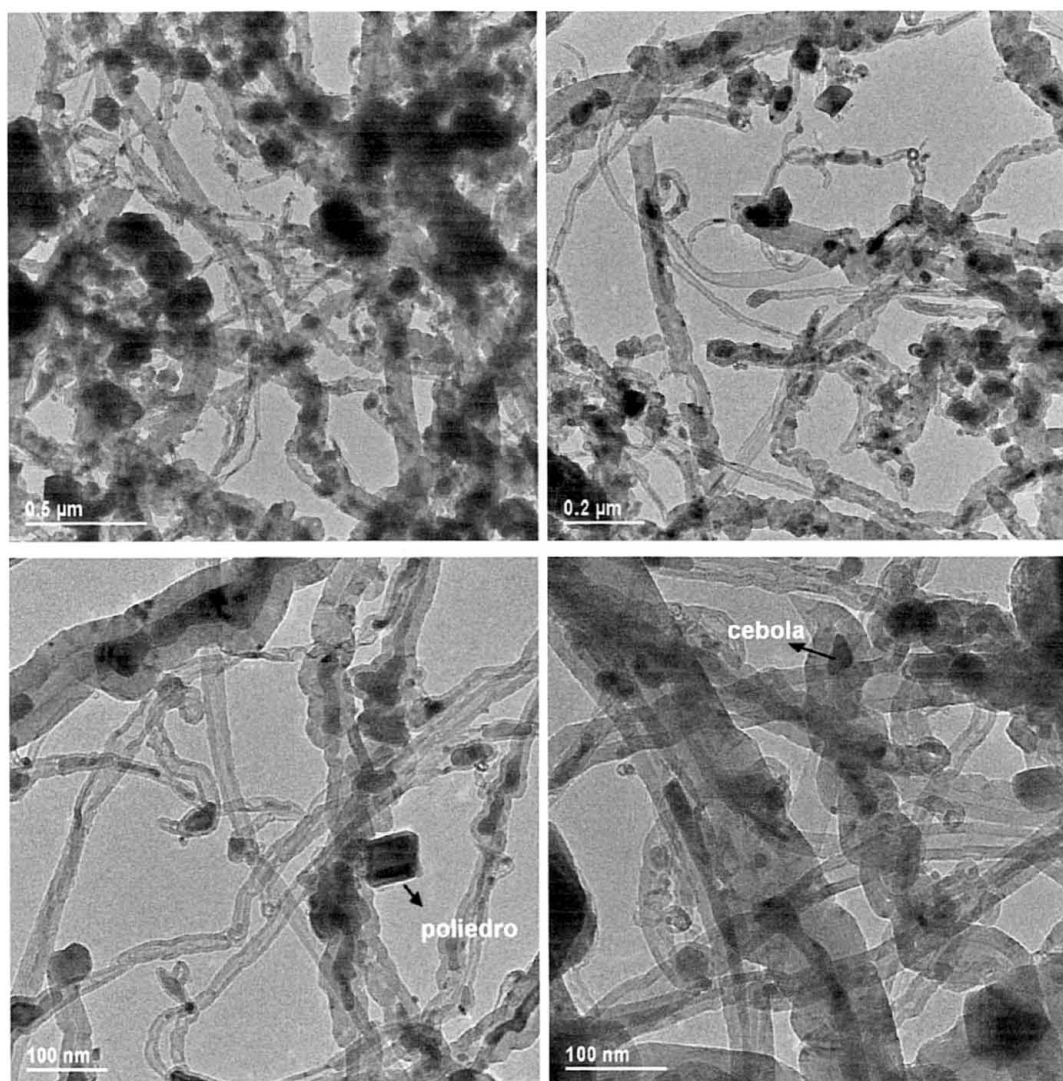


Figura 53: Imagens de MET do carbono obtido na superfície do tubo de quartzo no procedimento CVD 2 (amostra C-quartzo-CVD 2).

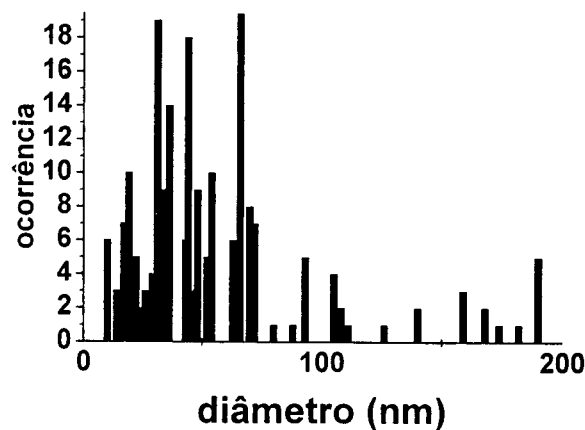


Figura 54: Distribuição de diâmetro dos NTCs da amostra C-quartzo-CVD 2.

As imagens presentes nas Figuras 51 e 53 exibem a presença de grande número de NTCs de camadas múltiplas, além de estruturas do tipo “cebola” e nanopoliedros. A maioria dos tubos apresenta-se preenchidos (cerca de 87% em ambas as amostras). Muitos NTCs aparecem preenchidos com grandes cristais de comprimento variando de 3 a 5 μm . Também, os nanopoliedros e as estruturas tipo “cebola” aparecem encapsulados com partículas de aparência escura nas fotomicrografias. Comparando-se os produtos obtidos nos dois processos de pirólise, utilizando-se o quartzo como substrato, notamos que: i) a fração de NTC (em comparação com as “cebolas” e nanopoliedros) no CVD-1 é maior que no CVD-2; ii) espécies de ferro não encapsuladas e óxido de ferro fora das estruturas de carbono não foram observadas para o CVD-1, sendo que o mesmo não ocorre para o CVD-2; iii) ambas as pirólises apresentam NTCs com larga distribuição de diâmetro, mas os diâmetros dos NTCs provenientes do CVD-1 são significativamente menores que os do CVD-2. O diâmetro externo dos NTCs provenientes do CVD-1 varia entre 8 e 100 nm (50% na faixa de 23–48 nm) e para o CVD-2 varia entre 10 a 200 nm (50% na faixa de 30-65 nm).

As micrografias das amostras obtidas na superfície do PVG (amostras C-PVG) estão presentes na Figura 55 (CVD 1) e Figura 57 (CVD 2), e os gráficos de distribuição de diâmetro dos NTCs formados estão apresentados nas Figuras 56 e 58.

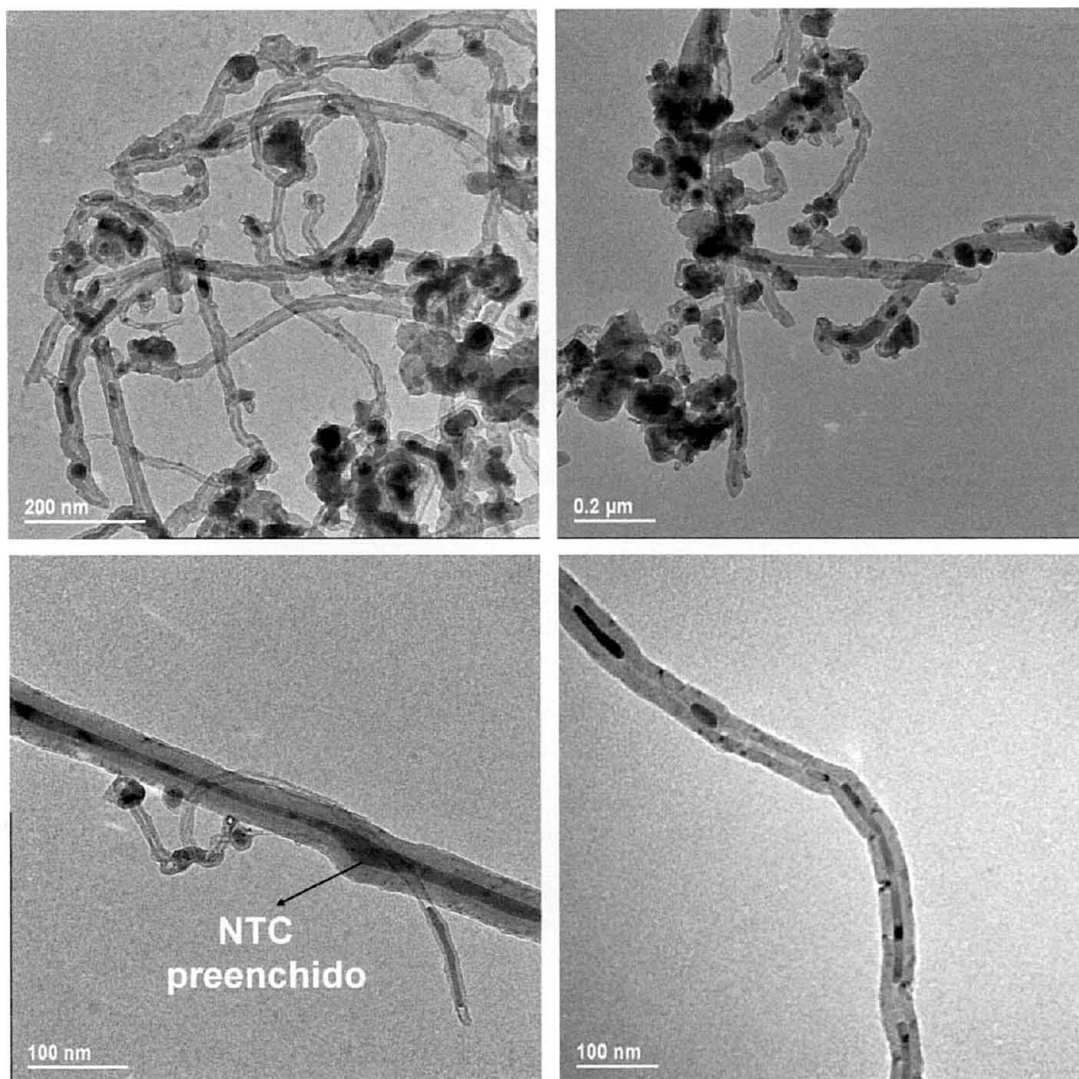


Figura 55: Imagens de MET do carbono obtido na superfície do PVG no procedimento CVD 1 (amostra C-PVG-CVD 1).

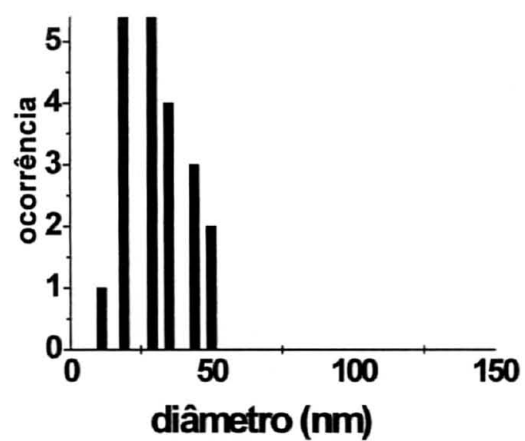


Figura 56: Distribuição de diâmetro dos NTCs da amostra C-PVG-CVD 1.

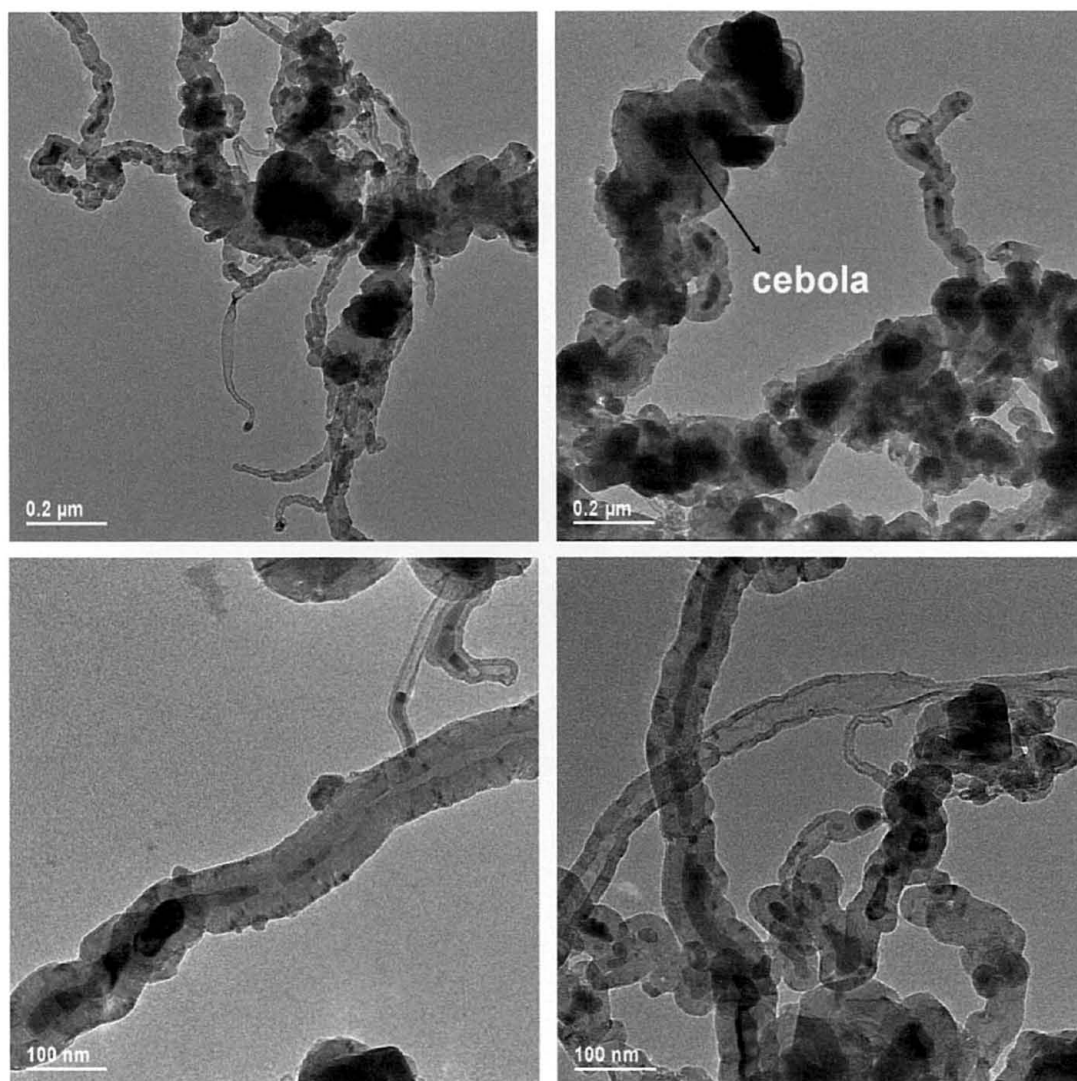


Figura 57: Imagens de MET do carbono obtido na superfície do PVG no procedimento CVD 2 (amostra C-PVG-CVD 2).

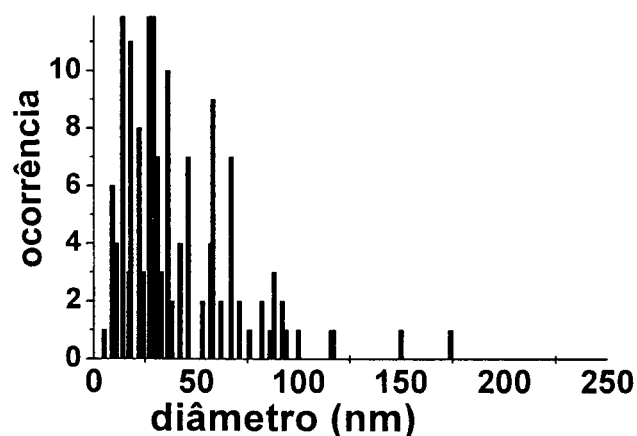


Figura 58: Distribuição de diâmetro dos NTCs da amostra C-PVG-CVD 2.

Também no caso das amostras de carbono depositadas sobre o PVG, notamos a presença de NTCs de paredes múltiplas, sendo que cerca de 71% destes encontram-se com suas cavidades preenchidas, além de estruturas do tipo cebola e de nanopoliedros. Notou-se um aumento significativo da proporção de cebolas e nanopoliedros para a amostra proveniente do CVD-2, em relação ao CVD-1. Para ambas as pirólises, a distribuição de diâmetros dos NTCs é menor que a observada nos produtos formados nas paredes do tubo de quartzo, variando de 10 a 50 nm para o CVD-1 e de 20 a 100 nm para o CVD-2.

A amostra obtida na superfície do PVG no CVD-1 foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), e as imagens estão presentes na Figura 59. O espaço interplanar dos planos (002) dos NTCs (Figura 59-a) e das nano-cebolas (Figura 56-d) medidos por HRTEM foi de 0,34 nm, consistente com os valores medidos por DRX. Nota-se, ainda, a presença de planos reticulares dos materiais encapsulados nas estruturas de carbono. Pela medida das distâncias interplanares destes cristalitos individuais,

foi possível atribuir os planos (400) e (110) do Fe_3O_4 e $\alpha\text{-Fe}$ nas Figuras 59-a e 59-c, respectivamente, comprovando definitivamente que o processo de CVD descrito neste trabalho produz NTCs, nanocebolas e nanopoliedros encapsulados com ferro metálico, hematita e magnetita. A Figura 59-b mostra um detalhe da Figura 59-a.

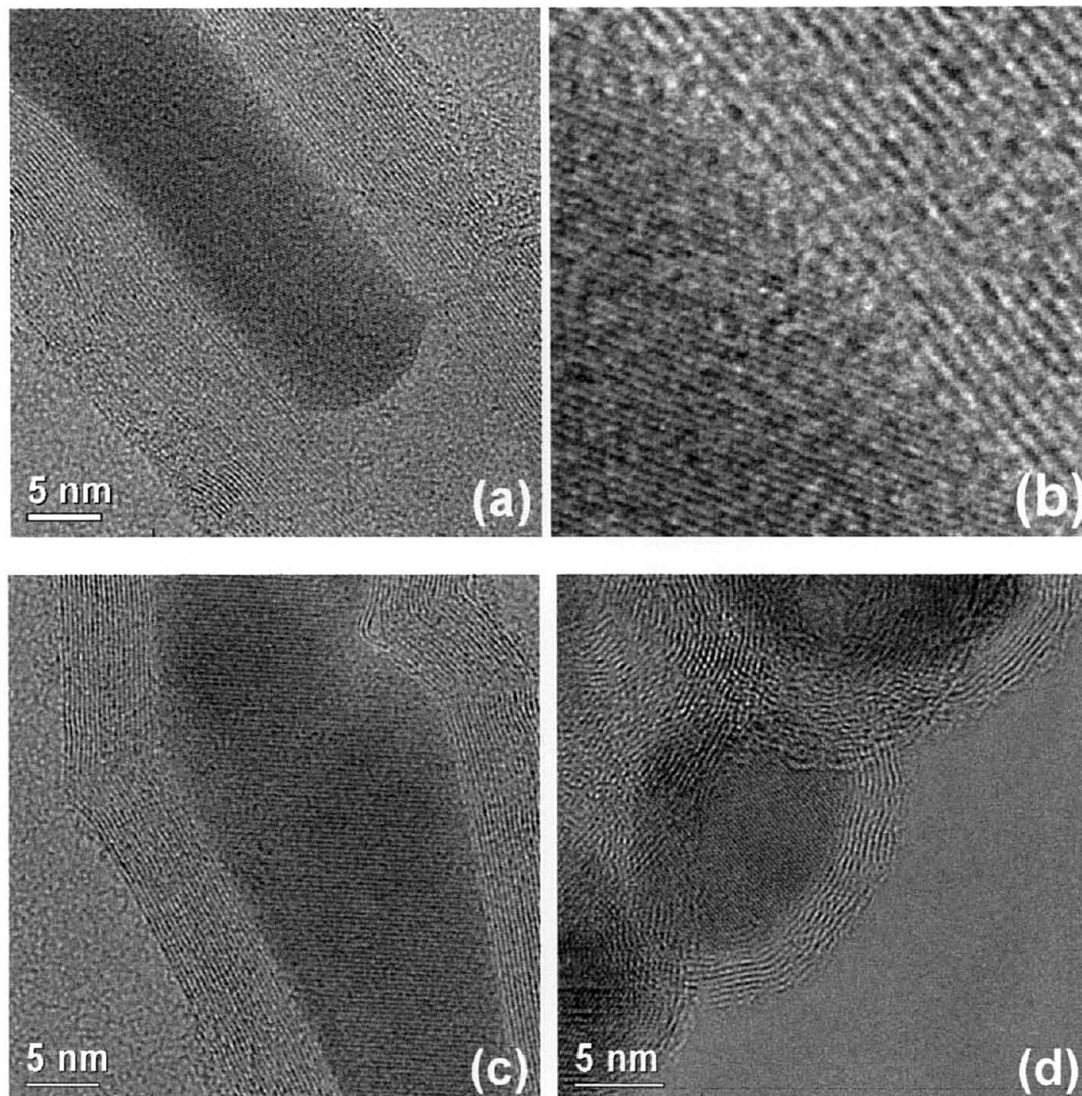


Figura 59: Imagens de HRTEM do carbono obtido na superfície do PVG (C-PVG-CVD1).

Os dados mostrados até este momento nos indicam que quando a pirólise de ferroceno foi conduzida em uma atmosfera contendo pouca

quantidade de oxigênio, uma fração do ferro foi oxidada resultando em α -Fe₂O₃ e Fe₃O₄ encapsulados no interior dos NTCs. A maior quantidade de óxidos presente nas amostras crescidas sobre a superfície do PVG (comparado com as amostras crescidas sobre o quartzo) pode ser explicada devido à presença de moléculas de oxigênio presas no interior dos poros do PVG (uma vez que toda a manipulação anterior ao procedimento de pirólise foi conduzida ao ar). Desta forma, a quantidade de oxigênio disponível para oxidar a amostra na superfície do PVG é maior que na superfície do tubo de quartzo. A ausência de carbeto de ferro nas amostras depositadas na superfície do PVG pode ser explicada pelo ambiente mais oxidante destas amostras.

Uma consequência interessante relacionada ao uso do PVG como substrato nos processos de CVD diz respeito à sua estrutura porosa, uma vez que durante o processo de CVD, anteriormente ao crescimento dos NTCs na superfície externa do PVG, inicialmente formam-se produtos de pirólise no interior destes poros. Após isolar-se o produto da superfície e limpar-se cuidadosamente a mesma, o PVG foi imerso em uma solução de HF, e o carbono *template* formado foi recuperado como fração insolúvel. As micrografias destes materiais estão presentes na Figura 60. Nota-se que o produto do CVD-1 é formado por pequenos nanotubos (100 a 150 nm de comprimento e 4 – 7 nm de diâmetro), misturado com muitas partículas. (Figura 60). Por outro lado, o produto de pirólise do CVD-2 é muito diferente (Figura 61), formado como uma estrutura extremamente porosa, similar a uma “espuma de carbono”. Imagina-se que este material seja formado como uma “imagem” dos poros do PVG. A microscopia de alta resolução (HRTEM) desta amostra mostrada na Figura 62 indica que a estrutura porosa é composta de

unidades muito pequenas com tamanho variando entre 1 e 5 nm, consistindo de arranjos de 2 a 7 camadas de grafeno em configuração turbostrática. Esta estrutura altamente porosa pode apresentar inúmeras aplicações como suporte para catalisadores, eletrodos para bateria de inserção de cátions, materiais para armazenamento de hidrogênio, etc.

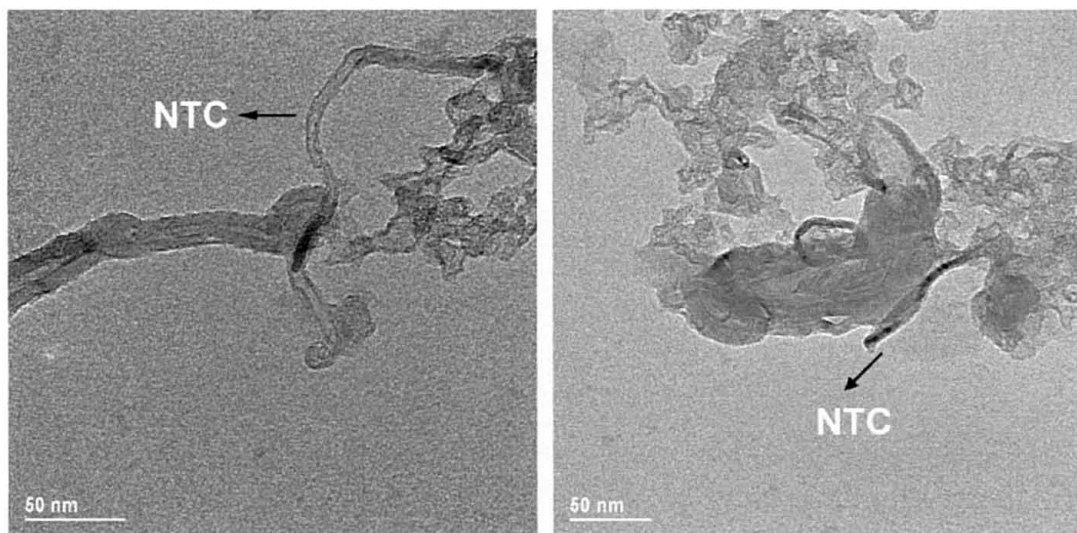


Figura 60: Imagens de MET do produto extraído do PVG (amostra CVD-1).

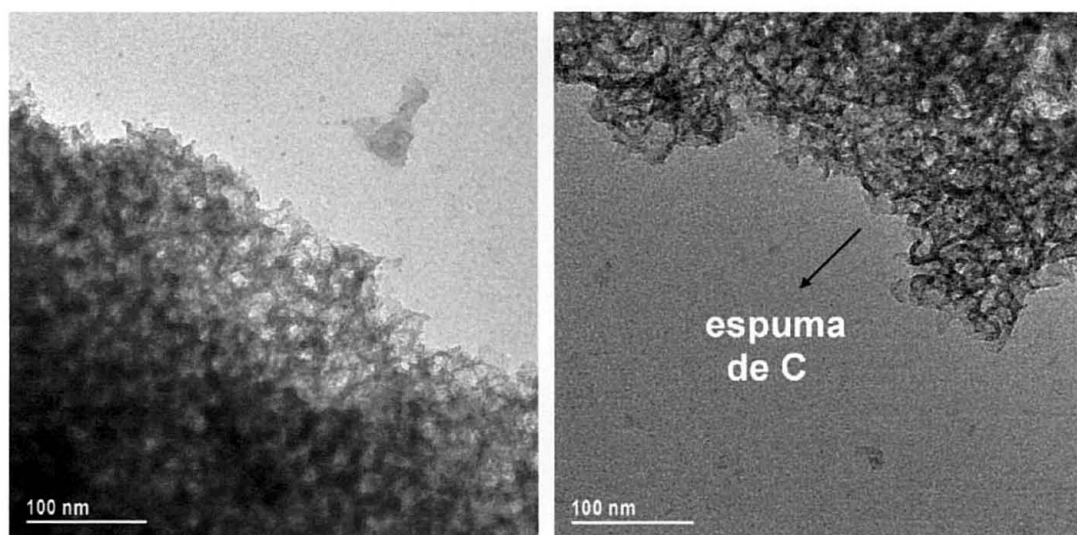


Figura 61: Imagens de MET do produto extraído do PVG (amostra CVD-2).

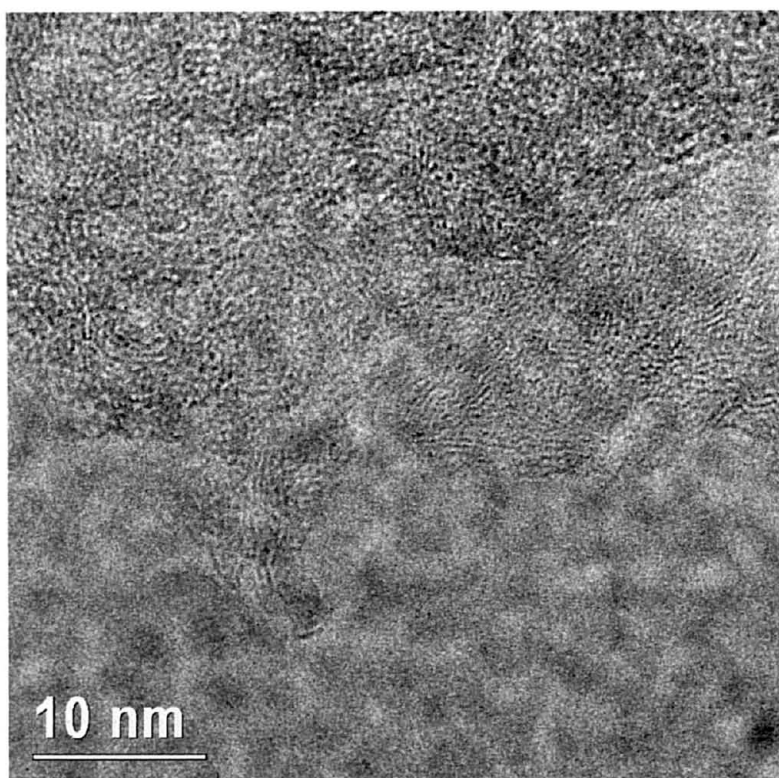


Figura 62: Imagens de HRTEM do produto extraído do PVG após o processo de CVD-2.

A amostra C-PVG-CVD 1 foi submetida à análise termogravimétrica, em atmosfera de ar sintético e o resultado é mostrado na Figura 63. Esta técnica tem sido utilizada para investigar a estabilidade frente a oxidação de vários materiais formados a base de carbono, como por exemplo, grafite, diamante, fulerenos e NTCs, sendo que defeitos presentes na estrutura destes materiais diminuem a estabilidade frente à oxidação,^[191] ou seja, esta técnica fornece um excelente indicativo da pureza do material e da quantidade de material não-carbonáceo presente em uma amostra (por exemplo: partículas de catalisador).^[192]

Através dos dados apresentados na Figura 63, podemos notar que o termograma da amostra C-PVG-CVD 1 apresenta dois eventos distintos de

perda de massa. Da temperatura ambiente até 334 °C ocorre uma pequena perda de massa (3,73%) provavelmente associada à oxidação de carbono amorfo^[76] ou à queima de impurezas adsorvidas nas paredes do material. Entre 334 e 565 °C existe uma perda de massa bem acentuada (60,24%) referente à oxidação dos NTCs. A massa permanece constante até o fim do experimento, restando cerca de 36,00% da amostra inicial, massa esta que provavelmente está associada ao ferro e aos óxidos presentes na amostra. A curva de ATG presente na Figura 63 indica uma pureza muito boa da amostra (em relação à presença de carbono amorfo e outras formas de carbono), dado a ocorrência de um único e bem definido evento de perda de massa. Além disso, a proporção de aproximadamente 60% em massa de carbono está muito próxima ao valor teórico esperado para a decomposição do ferroceno (63,24 %), de acordo com a equação (6).

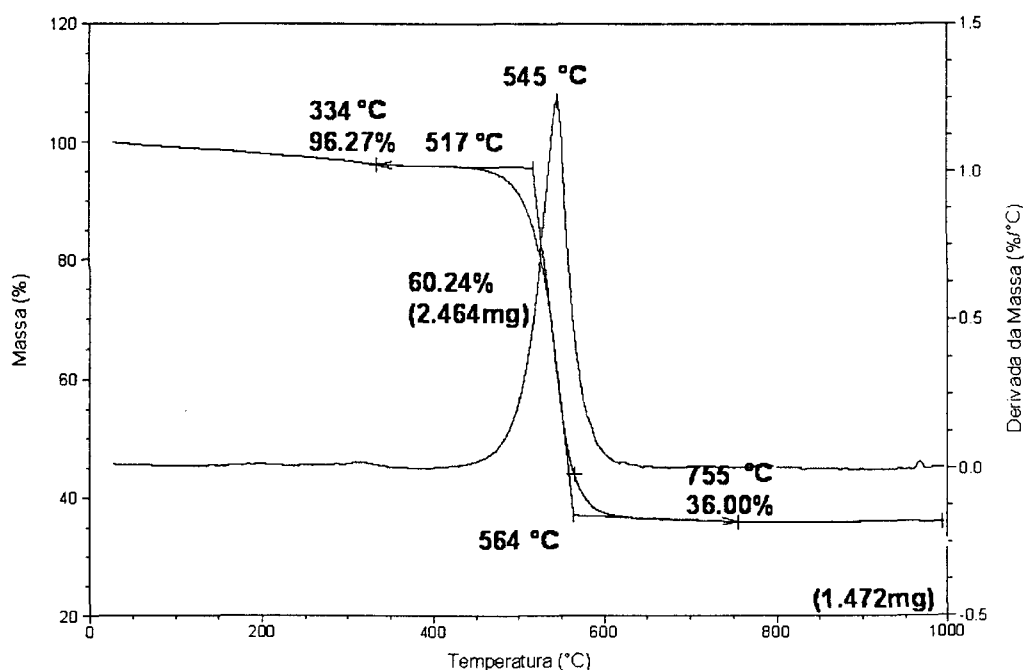


Figura 63: Análise Termogravimétrica da amostra C-PVG-CVD 1.

A ocorrência de nanofios cristalinos de material magnético dentro das cavidades dos NTCs de paredes múltiplas levou-nos à realização de medidas de magnetização destes materiais. A Figura 64 mostra o efeito da aproximação de um magneto na amostra C-quartzo-CVD 1.

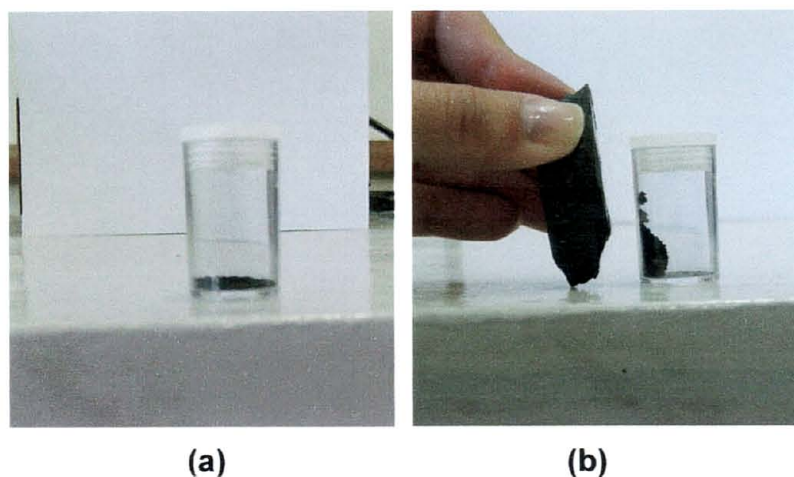


Figura 64: Fotografias da amostra C-quartzo-CVD 1 (a) antes e (b) depois da aproximação de um magneto.

As medidas de magnetização são realizadas através da aplicação de um campo magnético e medindo-se a resposta, que leva o nome de magnetização. A Figura 65, mostra uma representação esquemática indicando o que ocorre com os domínios magnéticos quando se aplica um campo magnético externo sobre a amostra. Quando o campo inicial é nulo (Figura 65-1), os domínios magnéticos estão distribuídos aleatoriamente no material e o valor da magnetização é zero. Se o campo é aumentado gradativamente (Figura 65-, 1→2), a magnetização aumenta e os domínios vão se tornando alinhados, até o ponto onde o valor de magnetização não é mais alterado (Figura 65-2). Este ponto é conhecido como magnetização de saturação (M_s). Neste ponto, os

domínios estão orientados em uma dada direção. Na direção oposta, o valor de campo magnético é reduzido até atingir novamente o valor de campo zero (Figura 65-3). Neste caso, a magnetização apresentada pelo material com valor de campo nulo é diferente de zero (Figura 65-3) e é chamada de Magnetização Remanente ou Remanência (M_R). A remanência equivale ao valor de magnetização provocada pelos domínios que permanecem alinhados. O sentido do campo magnético é, então, invertido e vai sendo aumentado (em módulo) mais uma vez. O campo reverso necessário para que o valor de magnetização seja nulo novamente é denominado de Campo Coercivo ou Coercividade (H_C). A coercividade é o valor de campo magnético necessário para desmagnetizar o material, ou seja, para fazer com que os domínios magnéticos fiquem de forma aleatória novamente (Figura 65-4). O campo continua sendo aumentado (Figura 65, 4→5) até novamente o material alcançar a magnetização no sentido inverso (Figura 65-5). O campo é reduzido e invertido até fechar o ciclo. [193-195]

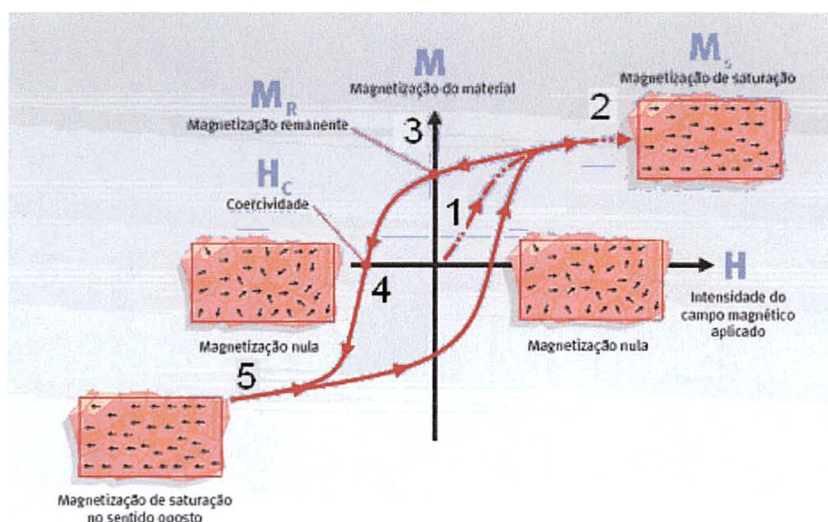


Figura 65: Ciclo de histerese de um material magnético. [194]

Foram feitas obtidas curvas de histerese (MxH) e curvas ZFC/FC (MxT) para as amostras C-quartzo-CVD 1 e C-quartzo-CVD 2.

As Figuras 66 e 67 mostram as medidas de magnetização (MxH), realizadas em várias temperaturas das amostras C-quartzo-CVD 1 e C-quartzo-CVD 2, respectivamente. Os dados demonstram que a amostra do CVD-1 possui uma magnetização de saturação em $T = 300\text{ K}$ de $1,29 \times 10^{-2} \text{ emu.g}^{-1}$ enquanto que a amostra do CVD-2, apresenta $1,95 \times 10^{-2} \text{ emu.g}^{-1}$. Nos detalhes das curvas de histerese temos uma ampliação da região de baixo campo (acima à esquerda), e no canto inferior direito a dependência do campo coercivo com a temperatura. Observou-se que a coercividade da amostra C-quartzo-CVD 2 é aproximadamente a metade do valor da C-quartzo-CVD 1. Cao e colaboradores^[196] sintetizaram NTCs encapsulados com Fe_3O_4 através da pirólise de ferroceno em CO_2 supercrítico. Estes pesquisadores encontraram valores de magnetização de saturação de $M_s = 27,5 \text{ emu.g}^{-1}$ em temperatura ambiente.

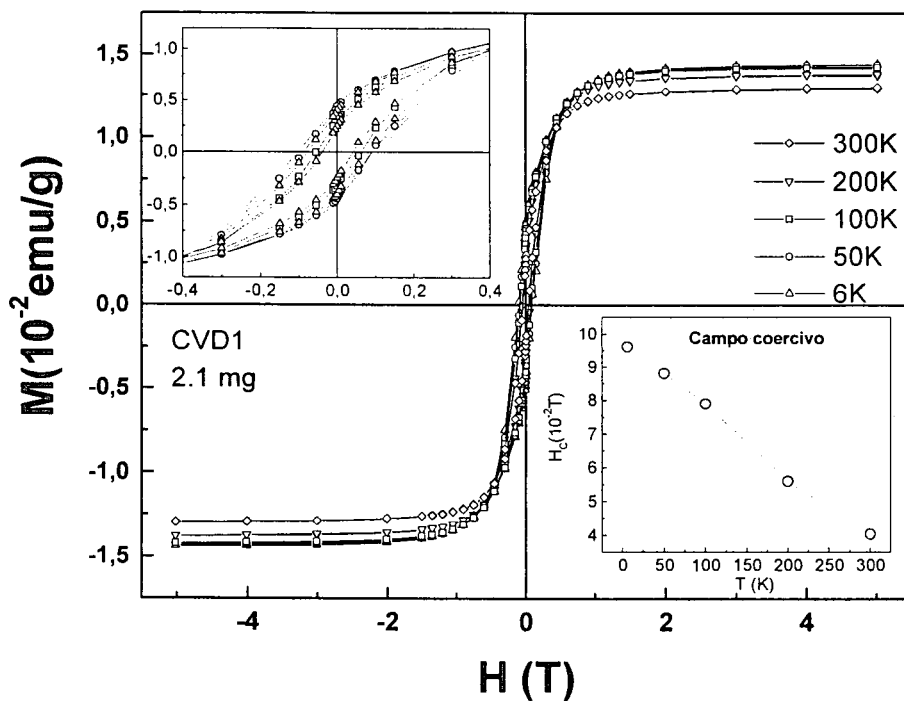


Figura 66: Curvas de histerese em várias temperaturas da amostra C-quartzo-CVD1. No detalhe superior esquerdo: ampliação da região de baixo campo; no detalhe inferior direito: a dependência do campo coercivo com a temperatura.

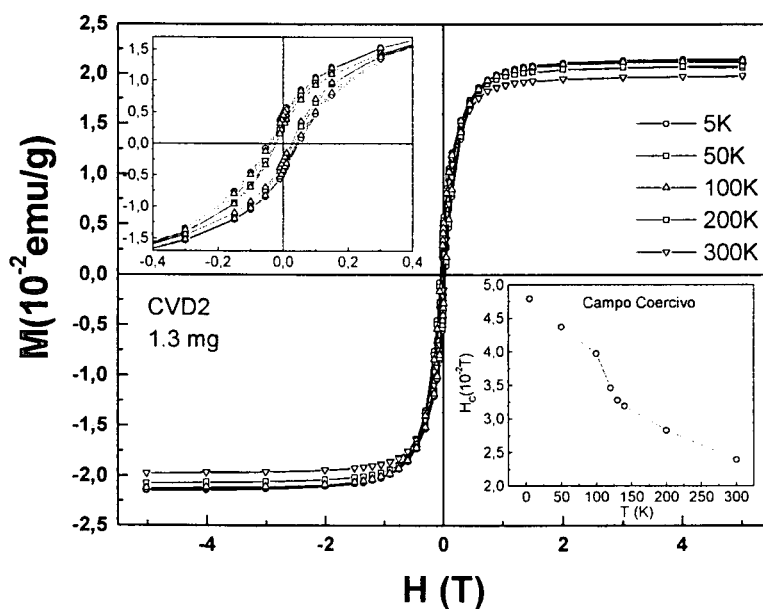


Figura 67: Curvas de histerese em várias temperaturas da amostra C-quartzo-CVD2. No detalhe superior: ampliação da região de baixo campo; detalhe inferior a dependência do campo coercivo com a temperatura.

Nas medidas de MxT (ZFC e FC), Figuras 68 (CVD-1) e 69 (CVD-2), respectivamente, as setas indicam a direção de variação do campo durante a realização das medidas. As amostras foram resfriadas sem a aplicação do campo magnético (*zero field cooling*, ZFC), e em baixa temperatura o campo foi aplicado ($H=0,05$ ou $0,1T$) e a temperatura aumentada. Ao atingir a temperatura ambiente o campo foi mantido e a amostra resfriada novamente (*field cooling*, FC). Em ambos os casos, as amostras apresentam uma grande irreversibilidade, com as curvas se encontrando perto dos 300 K. O fato mais notável nessas medidas é o crescimento rápido da magnetização ZFC entre 100 e 150 K (~ 125 K). É importante frisar que esse crescimento foi observado em vários campos (antes da saturação da amostra) e em ambas as amostras, porém a amostra C-quartzo-CVD 2 demonstrou ter um crescimento mais acentuado. Nessa mesma faixa de temperatura, sempre após o crescimento da ZFC, observou-se um máximo na magnetização FC, que também se reproduz nas outras medidas. Essa mudança ocorre na mesma faixa de temperatura da mudança no campo coercivo das medidas MxH (detalhes das Figuras 66 e 67). Esta variação abrupta na magnetização e coercividade observada a 125 K foi associada à chamada “*Transição Verwey*”, definida pela IUPAC como uma transição que ocorre em sistemas de valência mista que resulta num ordenamento de estados de valência formais em uma fase de baixa temperatura.^[197] Esta transição é característica para magnetita (Fe_3O_4), está diretamente relacionada à razão Fe^{2+}/Fe^{3+} , é uma transição de primeira ordem e ocorre em uma única etapa a 125 K para amostras estequiométricas.^[198] De acordo com os dados da Figura 66, esta transição ocorre muito próxima de 125 K, indicando a ocorrência de Fe_3O_4 altamente estequiométrico. A intensidade

maior desta transição na amostra CVD-2 indica que a proporção de Fe_3O_4 nesta amostra é maior, o que é condizente com uma análise comparativa das intensidades dos picos relativos a esta fase nos difratogramas de raios X destas amostras (Figura 49-b e 49-d). Este trabalho representa a primeira observação de uma transição Verwey em amostras de NTCs encapsuladas com Fe_3O_4 .

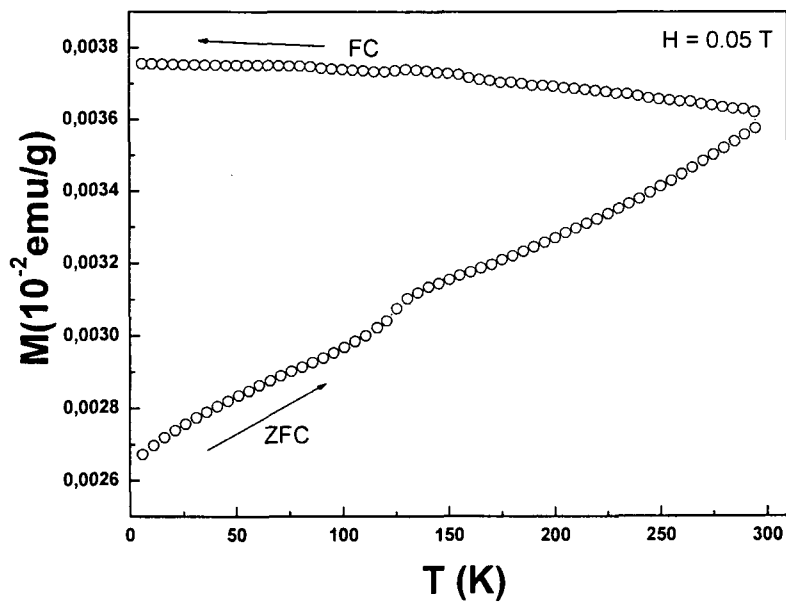


Figura 68: Curvas ZFC/FC para a amostra C-quartzo-CVD 1 em um campo de 0.05 T.

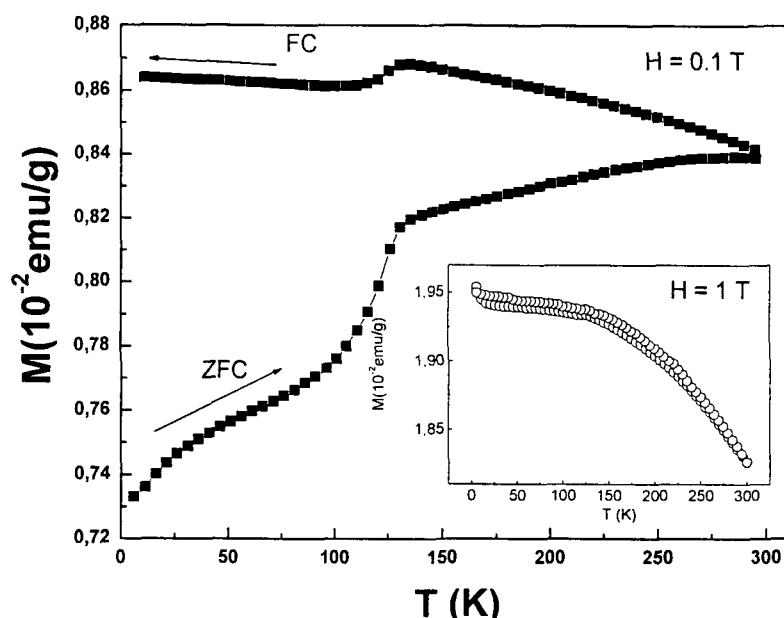


Figura 69: Curvas ZFC/FC da amostra C-quartzo-CVD 2 em um campo de 0,1 T. No detalhe: a mesma medida para $H = 1\text{ T}$, quando a amostra já está quase totalmente saturada. As setas indicam a direção da variação da temperatura.

Sabe-se que em NTCs encapsulados com materiais ferromagnéticos apresentam grande viabilidade de aplicação em dispositivos de armazenamento de dados,^[199] e não são possíveis de serem obtidos através de métodos convencionais de preenchimento de NTCs.^[200] A influência do oxigênio na obtenção destes materiais é bastante clara, e os resultados indicam a possibilidade de controlar a fração e o tipo de óxido formado (bem como o tipo e a distribuição de tamanho do material), através de ajustes rigorosos nos parâmetros experimentais, como quantidade de oxigênio disponível durante a pirólise, temperatura e tempo de pirólise, tipo de substrato, fluxo de gás de arraste e tipo de precursor.

4.5 Síntese de nanotubos de carbono utilizando soluções de compostos organometálicos (pirólise de spray)

4.5.1 Pirólise de benzeno puro

Uma vez comprovado o sucesso na obtenção de NTCs utilizando-se ferroceno (ou uma mistura de ferroceno e $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$) como precursor, a próxima etapa do trabalho consiste na utilização de soluções de ferroceno (em benzeno ou xileno). Neste processo o ferroceno atua como catalisador, e o benzeno (ou xileno) como principal fonte de carbono. Foi desenvolvido um aparato experimental (detalhado na seção 3) para criar um aerossol da solução precursora (*spray*) que será introduzido no forno onde ocorre a pirólise. Este processo será tratado como “pirólise de *spray*”. O grande diferencial deste processo consiste justamente no fato de que não é necessária uma preparação prévia do catalisador sobre o substrato, como nos métodos convencionais, uma vez que ambos catalisador (ferroceno) e fonte de carbono (benzeno) são introduzidos em conjunto no forno de pirólise. Nesta etapa serão testadas soluções de ferroceno e de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, em benzeno e xileno. Para comparação, foi realizada inicialmente a pirólise do benzeno puro, e os resultados serão descritos a seguir.

Este procedimento foi realizado a fim de verificar o tipo de produto formado utilizando-se apenas o benzeno, uma vez que este será utilizado como solvente nas sínteses realizadas nos próximos procedimentos. Quando os substratos foram retirados do forno, observamos a deposição de um depósito característico de carbono sobre as placas de PVG. O difratograma de raios X apresenta apenas um pico largo, dando o indicativo da formação de carbono

desordenado sobre os substratos, como esperado. O resultado é mostrado na Figura 70.

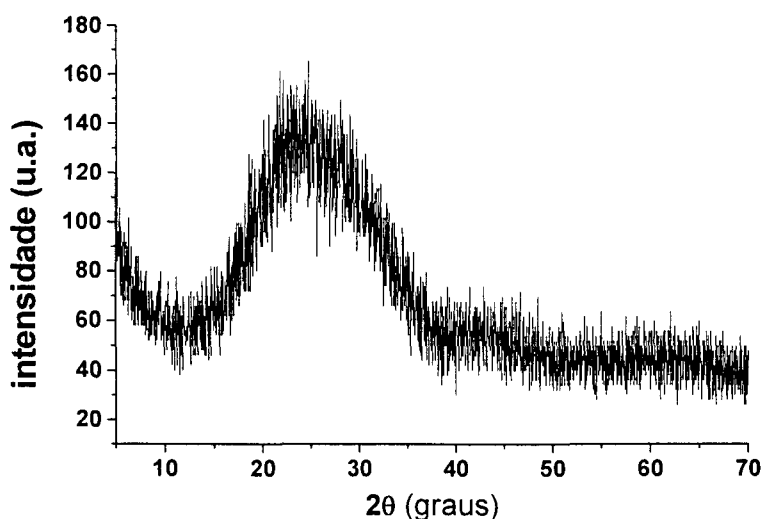


Figura 70: Difratoograma de raios-X da amostra obtida pela pirólise de benzeno puro (C-benz).

Por espectroscopia Raman observamos a presença das bandas D e G em aproximadamente 1350 e 1580 cm^{-1} , como mostrado na Figura 71. Observando-se a banda G, notou-se que esta se apresentou como uma linha bastante larga (se comparada ao grafite). O alargamento da banda G indica uma maior heterogeneidade ou desordem na amostra. O aparecimento da banda D com alta intensidade também indica a formação de um material desordenado e com um pequeno tamanho de partícula.^[201] A razão I_D/I_G desta amostra é alta (2,20) e indica a obtenção de um material a base de carbono amorfo, confirmando assim os dados obtidos por difração de raios X.

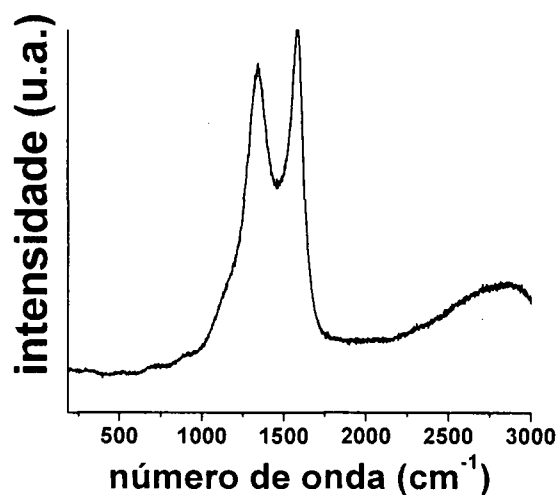


Figura 71: Espectro Raman da amostra obtida pela pirólise de benzeno puro (C-benz).

Esta amostra foi também caracterizada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Figura 72. As imagens obtidas mostram somente a presença de aglomerados de carbono, evidenciando a formação de estruturas desordenadas, confirmando assim, os dados obtidos por DRX e espectroscopia Raman. Nestas condições, os resultados mostrados indicam que não há a formação de NTCs ou outra forma de carbono organizado através da pirólise de benzeno puro, na ausência de catalisador.

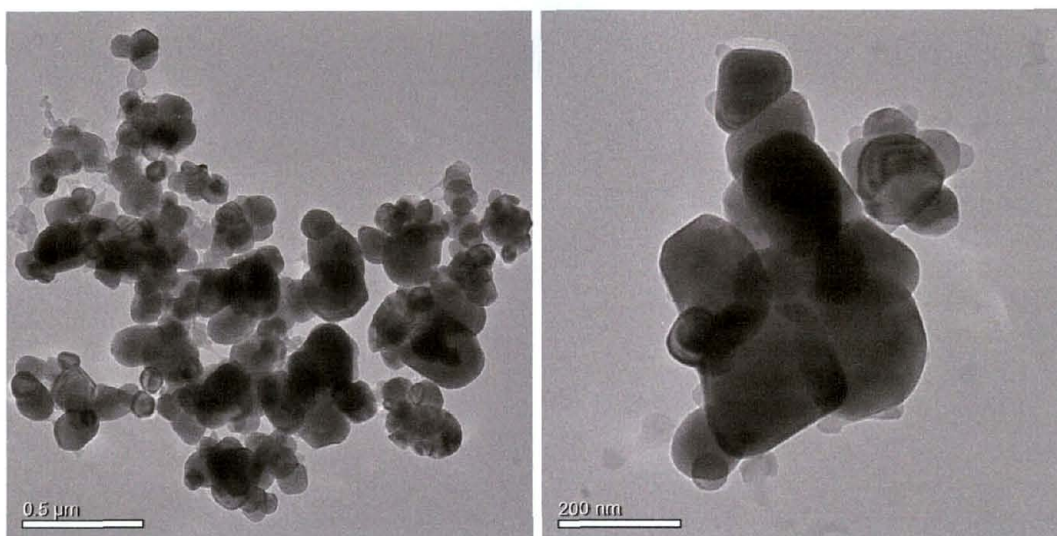


Figura 72: Imagens de MET da amostra obtida através da pirólise de benzeno puro (C-benz).

4.5.2 Pirólise da solução de ferroceno

Nos procedimentos envolvendo o uso de soluções, foi utilizado como substrato apenas o PVG. A partir deste ponto, passaremos a comparar dois conjuntos de resultados: aqueles obtidos quando as placas de PVG encontravam-se no primeiro estágio do forno e aqueles em que os substratos estavam localizados no segundo estágio do forno (ver Figura 30). Os NTCs foram formados na superfície dos substratos com a aparência de um filme preto e uniforme. As características deste material são discutidas a seguir. Todas as amostras foram preparadas partindo-se da mesma concentração da solução de ferroceno, fluxo de gás e tempo para a realização dos procedimentos. Um total de 15 mL de solução de ferroceno foram utilizados para realização de cada síntese, o que corresponde a uma taxa de 0,50 mL.min⁻¹.

4.5.2.1 Influência da distância do gerador de aerossol à entrada do forno

O primeiro parâmetro estudado foi a distância do frasco gerador de aerossol em relação à entrada do forno, mantendo-se a temperatura de 900 °C. O frasco foi posicionado à 2, 5 e 12 cm da entrada do forno. As Figuras 73 e 74 mostram os difratogramas de raios X para as amostras obtidas com os substratos posicionados no Forno 1 e no Forno 2, respectivamente.

Em todos os difratogramas podemos notar a presença de um halo amorfo, devido ao substrato de vidro (PVG) em que o material foi depositado. Os difratogramas das amostras obtidas em 2 e 5 cm em ambas as posições do forno (Figura 73-a, 73-b, Figura 74-a e 74-b), apresentam picos relativos ao grafite (d_{002}). Notamos ainda a presença de óxidos de ferro α - Fe_2O_3 (hematita) e Fe_3O_4 (magnetita), carbeto de ferro (Fe_3C) e α -Fe.

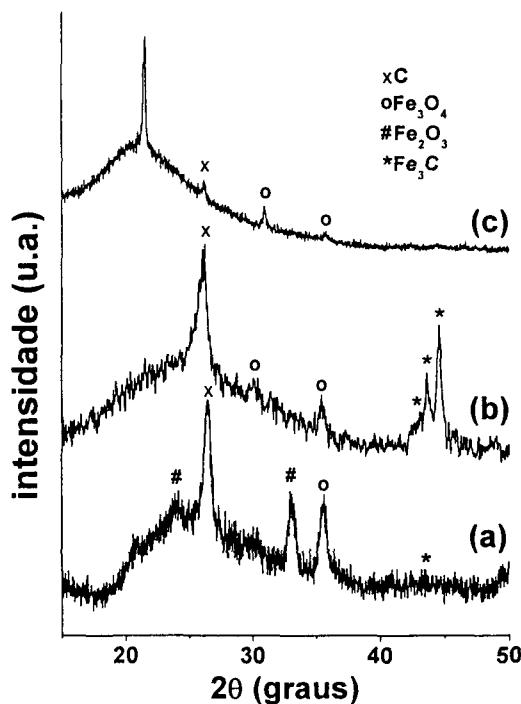


Figura 73: Difratogramas de raios X das amostras obtidas no Forno 1: (a) C-2-900/900-F1, (b) C-5-900/900-F1 e (c) C-12-900/900-F1.

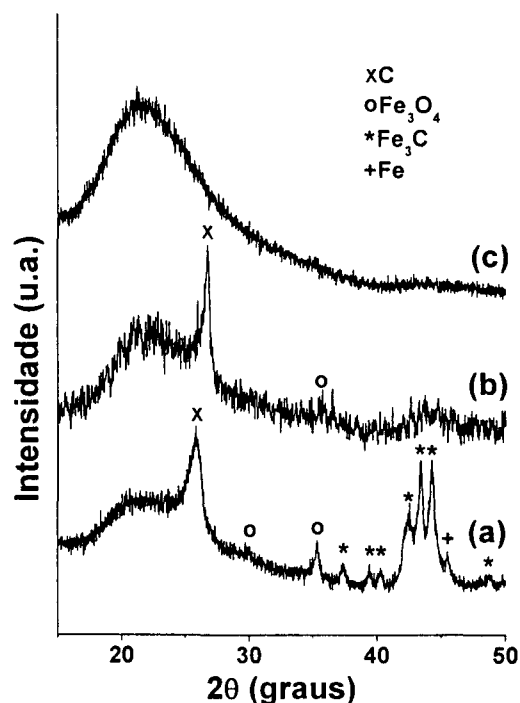


Figura 74: Difrátogramas de raios X das amostras obtidas no Forno 2: (a) C-2-900/900-F2, (b) C-5-900/900-F2 e (c) C-12-900/900-F2.

A distância interplanar $d_{002} = 0,34$ nm observada nos difratogramas de raios X das amostras obtidas com o frasco gerador de aerossol em 2 e 5 cm, é ligeiramente maior que a observada para o grafite ($d_{002} = 0,335$ nm). Esta diferença ocorre devido à curvatura das folhas de grafeno que se enrolam para formar os NTCs.^[202] O espaçamento interplanar observado nos difratogramas destas amostras é característico de NTCs de paredes múltiplas, o que sugere que estas estruturas podem ter sido formadas nas amostras C-2-900/900-F1, C-5-900/900-F1, C-2-900/900-F2 e C-5-900/900-F2.

Para as amostras obtidas com o frasco gerador de aerossol em 12 cm da entrada do forno (Figuras 73-c e 74-c, respectivamente) observou-se um perfil completamente diferente. A amostra obtida no Forno 1 (C-12-900/900-F1) apresenta reflexões atribuídas ao Fe_3O_4 e ainda um pico em $2\theta = 21,5$

($d=0,414$ nm) que ainda não possui atribuição. O pico do grafite também detectado nesta amostra com pequena intensidade. A amostra obtida no Forno 2 (C-12-900/900-F2) apresentou apenas um halo amorfo característico de carbono amorfo. Estes dados sugerem que NTCs ou outra forma de carbono organizado não foram formados nestas amostras.

Comparando-se os difratogramas obtidos na Figuras 73 e 74, notamos que a quantidade de espécies contendo ferro (óxidos de ferro e carbeto de ferro) é maior para as amostras obtidas com o frasco gerador de aerossol em 2 e 5 cm. A ocorrência de óxidos de ferro e carbeto de ferro têm sido relatada por diversos autores para produtos resultantes da pirólise de soluções de ferroceno^[188,203,204] e o entendimento para esta ocorrência durante o crescimento dos NTCs ainda não foi esclarecida.

As Figuras 75 e 76 mostram os espectros Raman das amostras obtidas nas diferentes posições do frasco gerador de aerossol. A Figura 75 é relativa às amostras produzidas no Forno 1 e a Figura 76 às amostras produzidas no Forno 2. Os espectros das amostras produzidas em 2 e 5 cm (espectros a e b das Figuras 75 e 76, respectivamente) mostram bandas características de carbono sp^2 em 1347 cm^{-1} (banda D), 1575 cm^{-1} (banda G) e em 2693 cm^{-1} (banda G'), bandas estas que podem indicar a formação de NTCs de paredes múltiplas. Estes espectros mostram ainda um conjunto de bandas em baixo número de onda (ver detalhe da Figura 75), todas atribuídas aos modos do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.^[190] Os espectros não apresentam as bandas características de NTCs de paredes únicas que deveriam aparecer entre 120 e 350 cm^{-1} . Este resultado indica que apenas NTCs paredes múltiplas são formados nestas amostras.

Os espectros das amostras obtidas com o frasco gerador de aerossol em 12 cm para ambos os fornos (Figuras 75-c e 76-c, respectivamente) possuem um perfil diferente do que o apresentado pelas amostras anteriores: i) estes espectros não apresentam a banda G' em aproximadamente 2693 cm^{-1} ; ii) a largura da banda G é maior e sofre um deslocamento para maior número de onda (1595 cm^{-1}); iii) a banda D também é mais larga e intensa. Observando estes três pontos, nota-se que materiais orientados não foram formados, indicando que estas amostras obtidas em 12 cm para ambos os fornos são materiais formados a base de carbono amorfo, resultado que corrobora os obtidos por DRX.

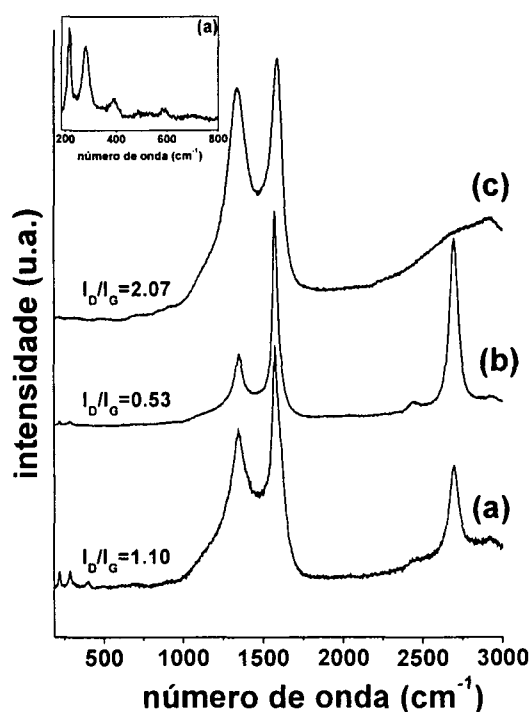


Figura 75: Espectros Raman das amostras obtidas no Forno 1: (a) C-2-900/900-F1, (b) C-5-900/900-F1 e (c) C-12-900/900-F1.

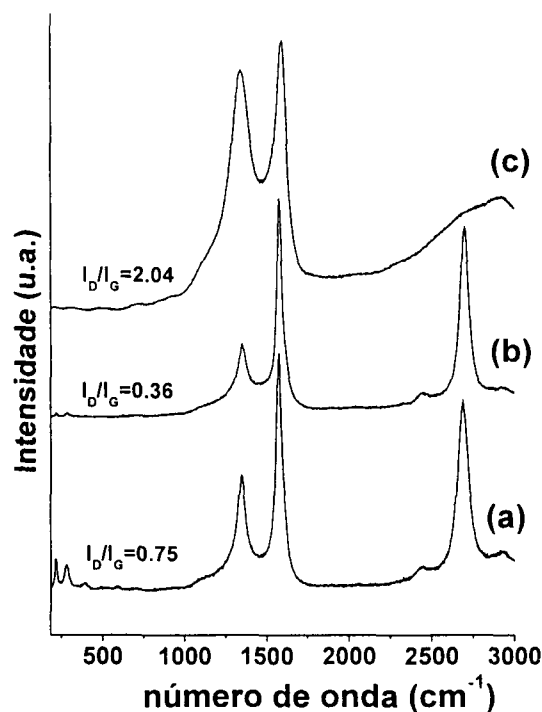


Figura 76: Espectros Raman das amostras obtidas no Forno 2: (a) C-2-900/900-F2, (b) C-5-900/900-F2 e (c) C-12-900/900-F2.

A razão de intensidade entre as bandas D e G (I_D/I_G) caracteriza o ordenamento das estruturas gráficas e pode ser usada para caracterizar materiais carbonáceos. Uma pequena razão I_D/I_G indica alta cristalinidade do material.^[205] Os valores de I_D/I_G são também mostrados nas Figuras 75 e 76. Todos os valores obtidos para as amostras produzidas no Forno 2 são menores que as amostras similares obtidas no Forno 1. Para as amostras constituídas de NTCs de paredes múltiplas, as razões I_D/I_G calculadas são 0,36 (C-5-900/900-F2), 0,53 (C-5-900/900-F1), 0,75 (C-2-900/900-F2) e 1,10 (C-2-900/900-F1). Estes valores indicam um alto grau de grafitação quando comparados com as amostras obtidas em procedimentos similares descritos na literatura.^[206]

Todas as amostras foram caracterizadas por MET. A Figura 77 mostra as imagens das amostras produzidas no Forno 1, para as amostras C-2-900/900-F1 (Figura 77-a e 77-b) e C-5-900/900-F1 (Figura 77-c). As Figuras 78, 79 e 80 mostram as imagens das amostras obtidas no Forno 2, (C-2-900/900-F2, C-5-900/900-F2 e C-12-900/900-F2, respectivamente). Todas as imagens estão de acordo com os resultados observados por DRX e Raman, discutidos anteriormente. Os NTCs de paredes múltiplas foram produzidos (tanto no Forno 1 quanto no Forno 2) quando o frasco gerador de aerossol estava posicionado a 2 e 5 cm da entrada do forno. Em contrapartida, somente carbono amorfo foi formado nas amostras onde o frasco gerador de aerossol estava a 12 cm. Os histogramas contendo a distribuição de diâmetro dos NTCs de cada amostra é apresentado na Figura 81.

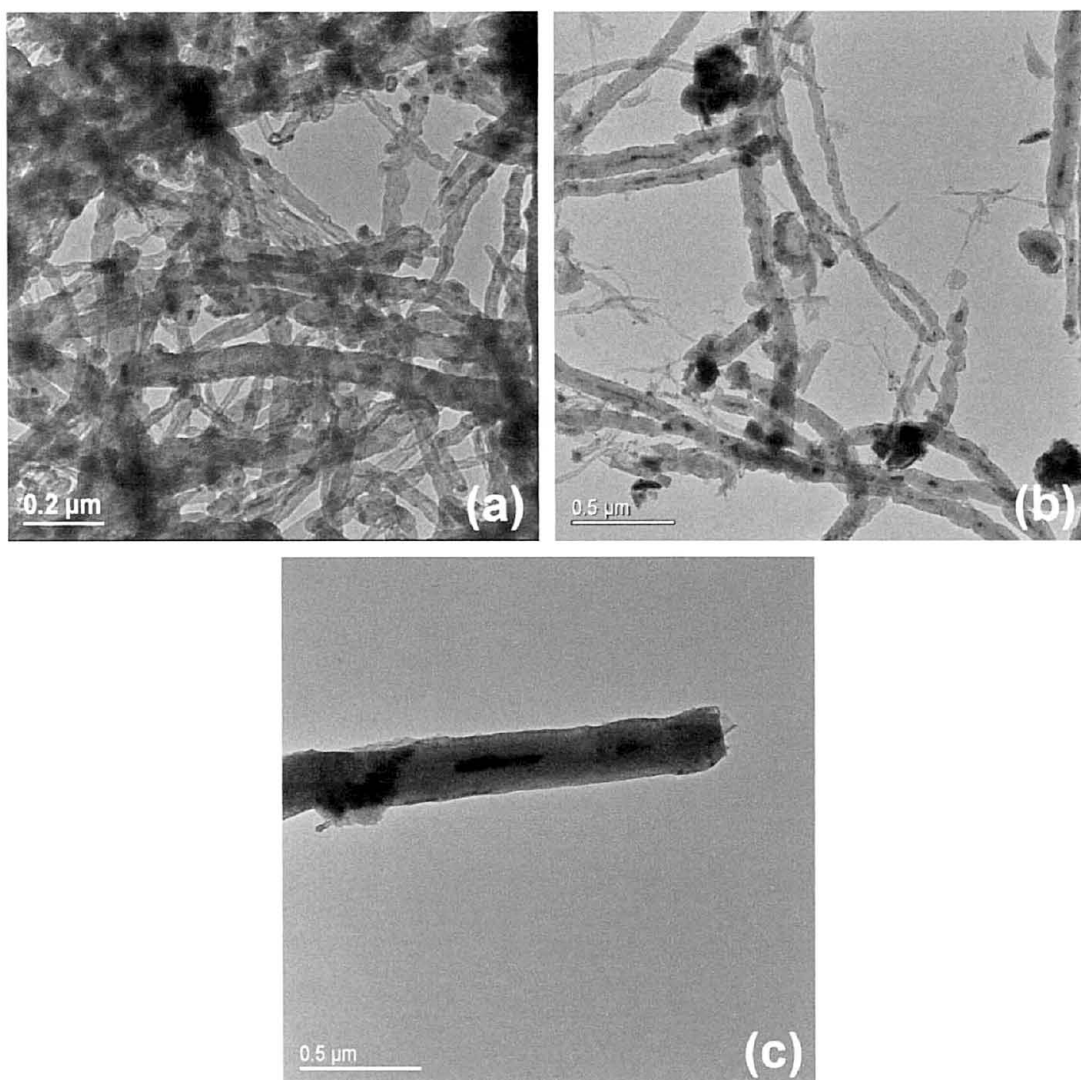


Figura 77: Imagens de MET das amostras obtidas no Forno 1: (a) e (b) C-2-900/900-F1; (c) C-5-900/900-F1.

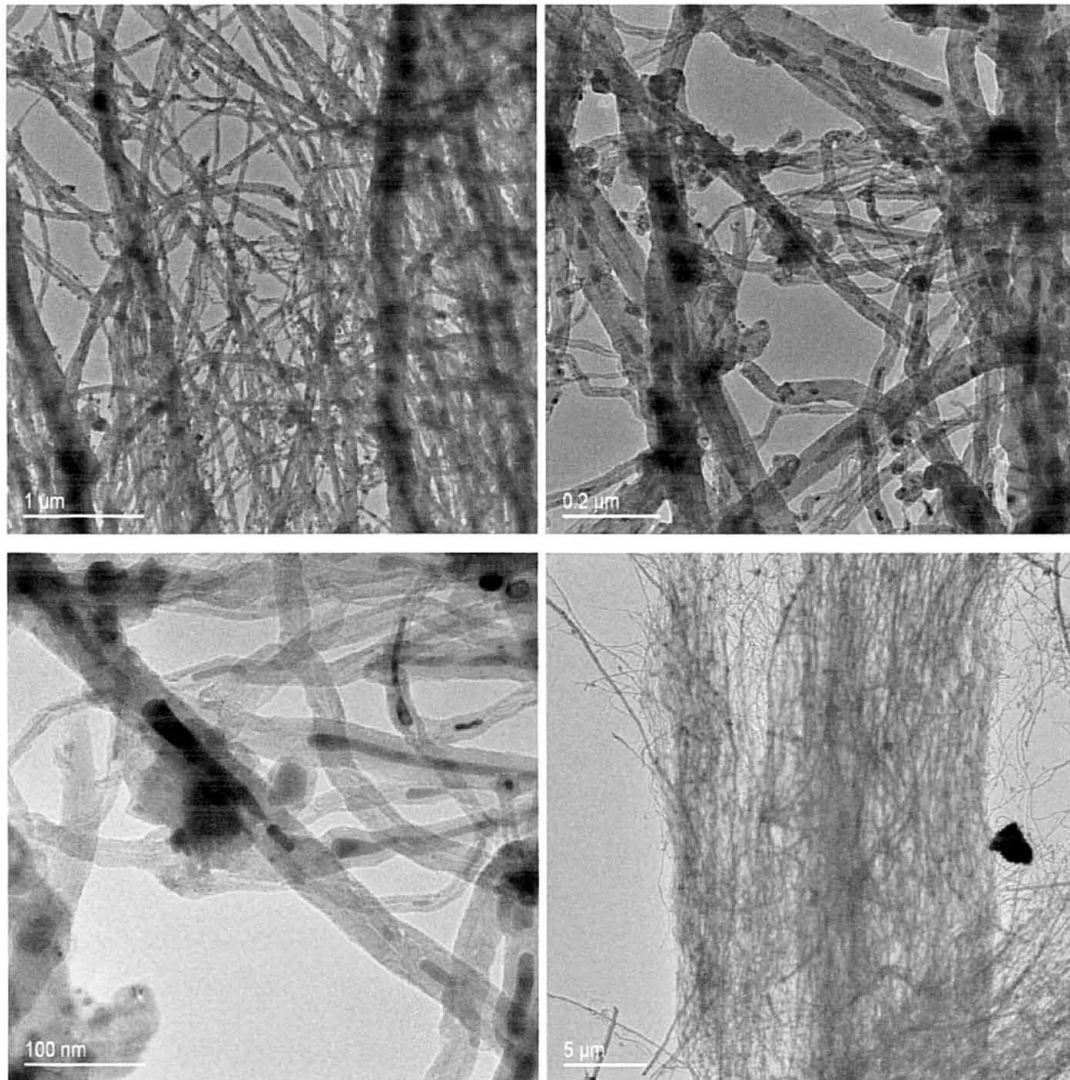


Figura 78: Imagens de MET da amostra C-2-900/900-F2.

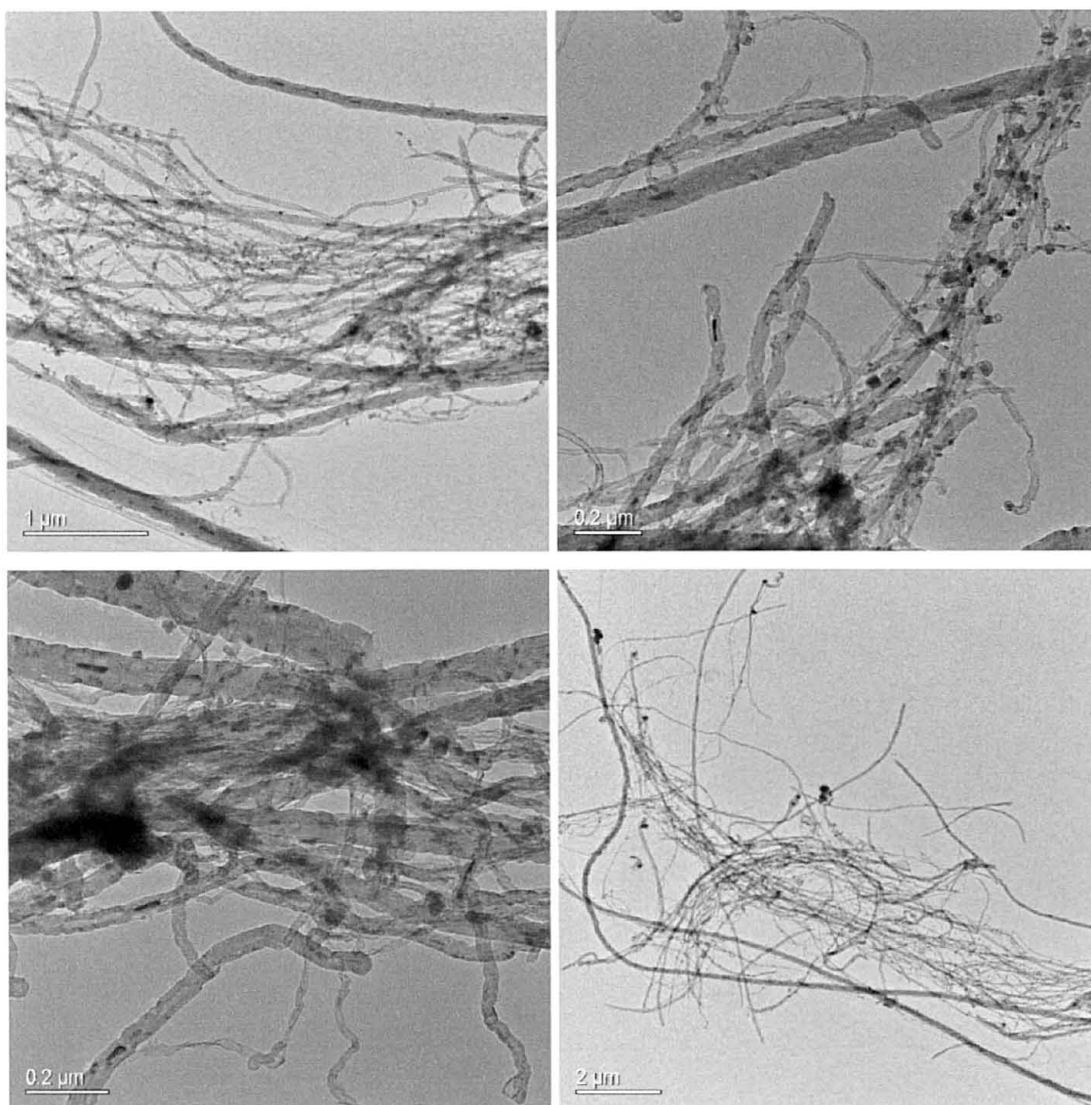


Figura 79: Imagens de MET da amostra C-5-900/900-F2.

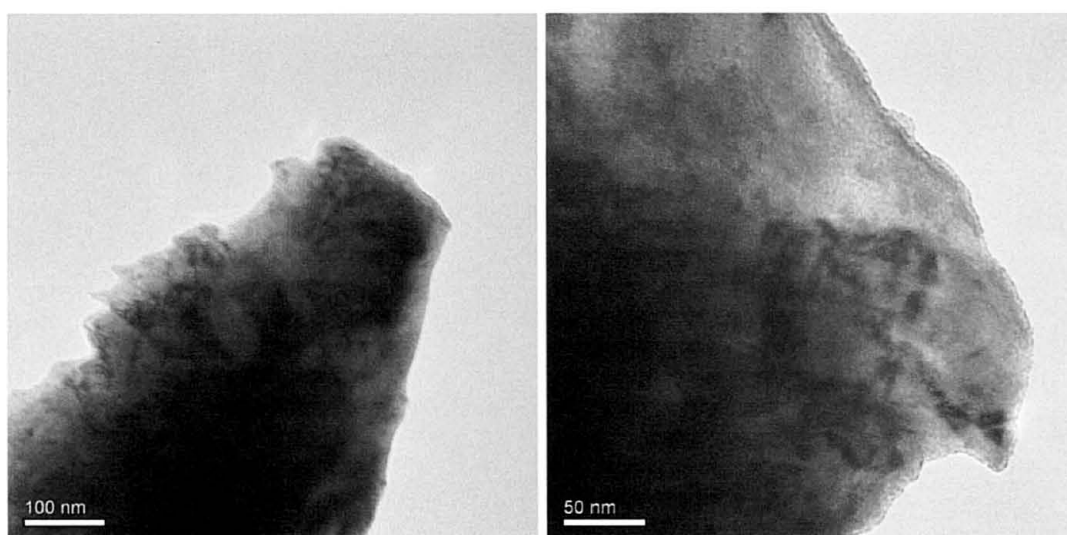


Figura 80: Imagens de MET da amostra C-12-900/900-F2.

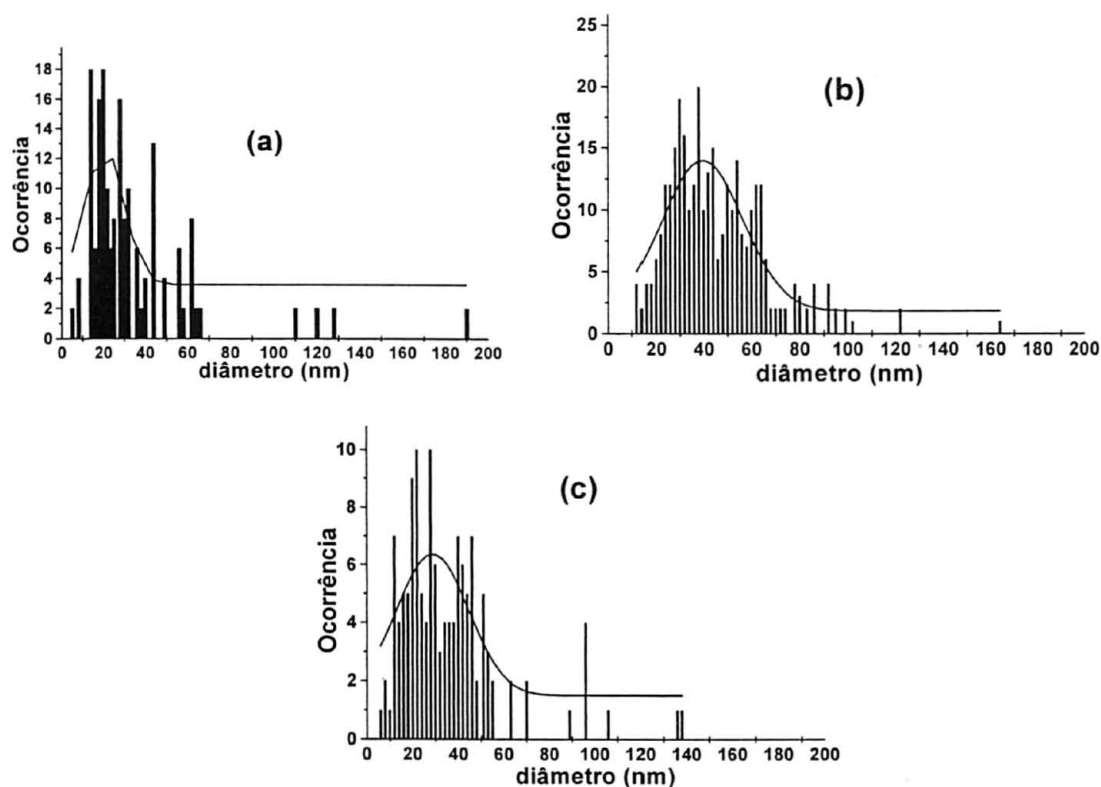


Figura 81: Histogramas contendo a distribuição de diâmetro dos NTCs formados nas amostras (a) C-2-900/900-F1, (b) C-2-900/900-F2 e (c) C-5 - 900/900-F2.

Uma comparação entre as imagens de MET para as diferentes amostras indica que: i) as amostras formadas no Forno 1 são menos homogêneas que as obtidas no Forno 2. A proporção de espécies que não são NTCs nas amostras do Forno 1 é maior que nas amostras obtidas no Forno 2; ii) os NTCs de paredes múltiplas formados nas amostras do Forno 2 aparentemente apresentam menos defeitos estruturais do que as amostras do Forno 1. Este resultado está de acordo com os dados de I_D/I_G extraídos dos espectros Raman, discutidos anteriormente; iii) para todas as amostras, muitos NTCs apresentam preenchidos com espécies de alto contraste, atribuídas aos compostos contendo ferro; iv) todas as amostras apresentam uma boa média

de distribuição de diâmetro dos NTCs, com quase 90% dos NTCs na faixa de 10-70 nm.

As amostras que formaram NTCs foram também caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) diretamente sobre os substratos, exatamente como foram formados. As imagens são apresentadas na Figura 82 para as amostras obtidas no Forno 1 e na Figura 83 e 84 para as amostras obtidas no Forno 2. Nota-se claramente a ocorrência de duas distribuições diferenciadas dos bandos de NTCs. Nas amostras produzidas no Forno 1 os bandos de NTCs crescem desalinhados, de maneira caótica. É possível observar ainda uma quantidade expressiva de espécies diferentes de NTCs, e uma grande quantidade de partículas (Figura 82).

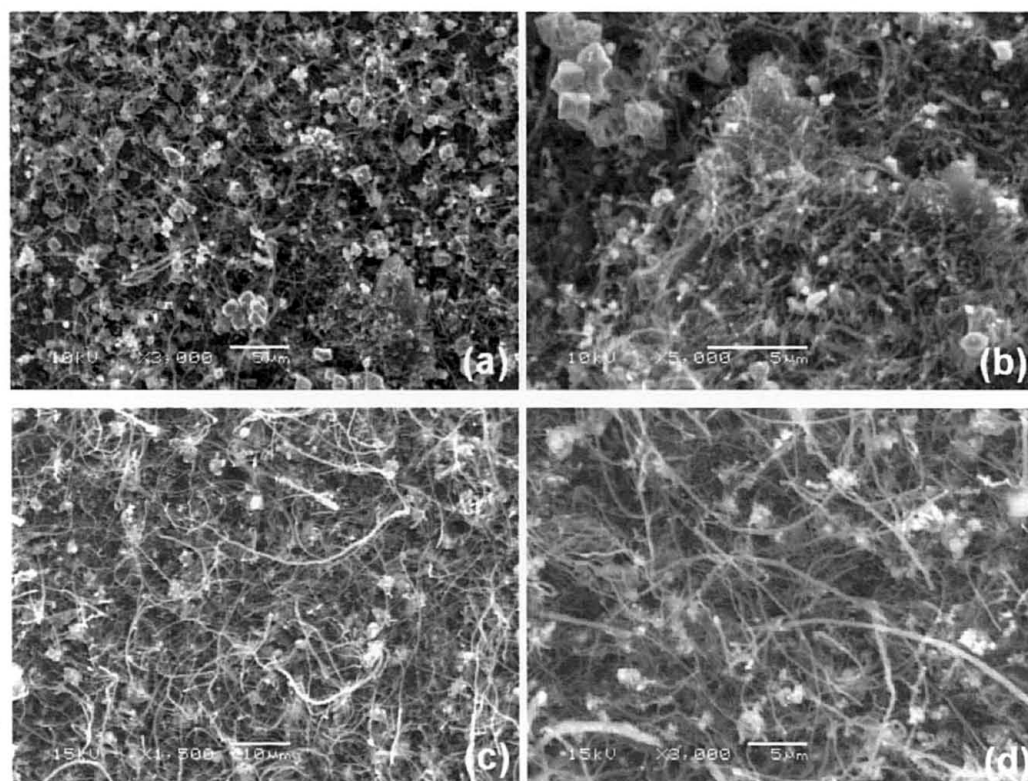


Figura 82: Imagens de MEV das amostras formadas no Forno 1: (a) e (b) C-2-900/900-F1; (c) e (d) C-5-900/900-F1.

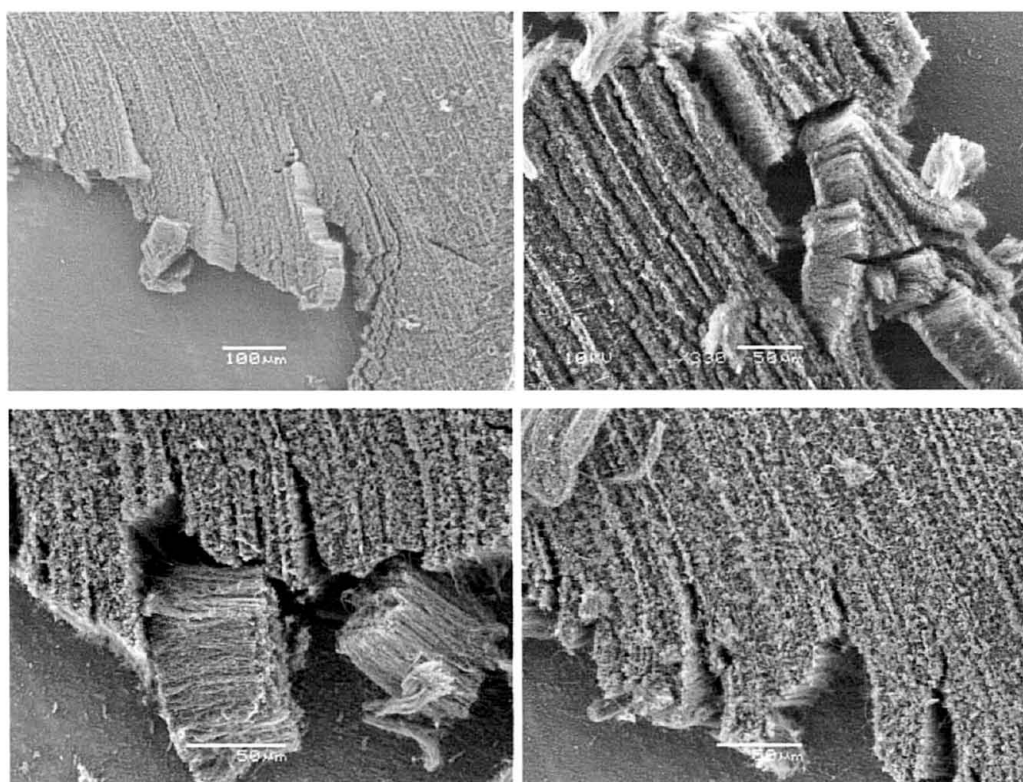


Figura 83: Imagens de MEV da amostra C-2-900/900-F2 formada no Forno 2.

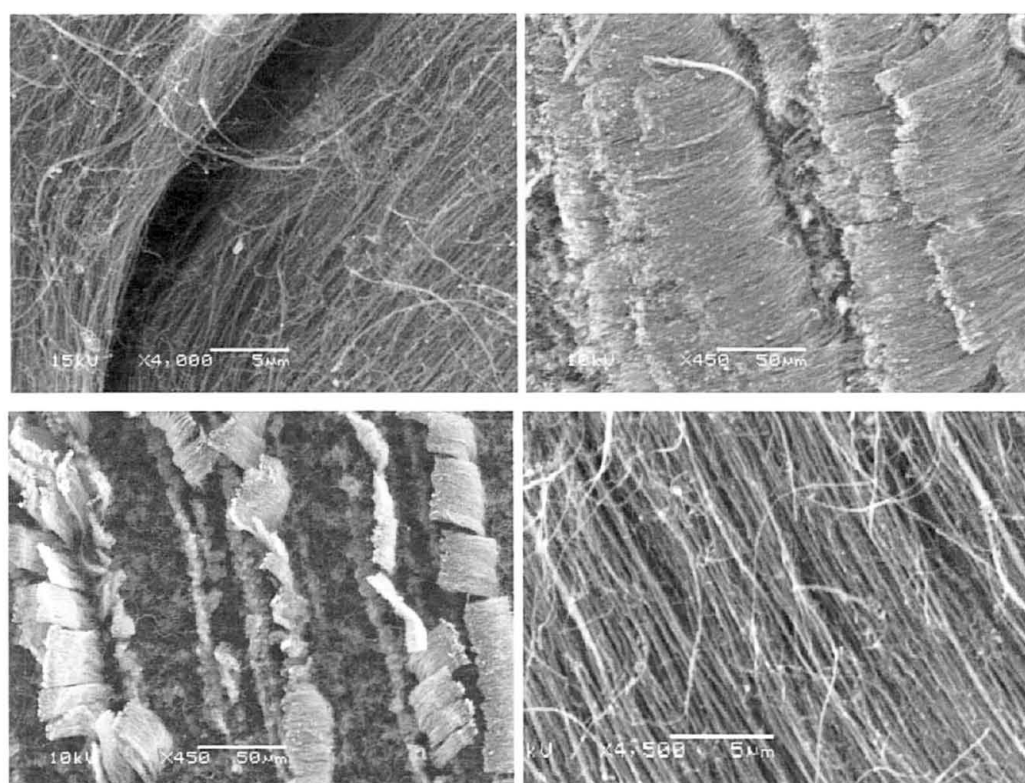


Figura 84: Imagens de MEV da amostra C-5-900/900-F2 formada no Forno 2.

Nas amostras produzidas no Forno 2, por outro lado, os NTCs são formados como uma espécie de “carpete” cobrindo toda a superfície do substrato (10,0x10,0mm), como observado nas Figuras 83 e 84. Estes carpetes são formados homogeneamente e os NTCs são verticalmente alinhados, apresentando uma alta densidade de NTCs de paredes múltiplas. O comprimento dos NTCs para as amostras C-2-900/900-F2 e C-5-900/900-F2 é de aproximadamente 43 μm e 36 μm respectivamente, o que representa uma taxa de crescimento de 2,86 $\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$ e 2,40 $\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$ para as amostras C-2-900/900-F2 e C-5-900/900-F2, respectivamente. A quantidade de NTCs de paredes múltiplas na amostra C-2-900/900-F2 foi de 2,1 $\text{mg}.\text{cm}^{-2}$.

As amostras C-2-900/900-F2 e C-5-900/900-F2 também foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão associada à Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS-TEM).

A técnica de EELS estuda a distribuição de energia de elétrons que foram transmitidos por uma amostra. Quando um feixe de elétrons de energia E_0 interage com um átomo de determinado elemento presente em uma amostra, certa parcela da energia do elétron incidente (E_i) pode ser transferida para alguma camada a ser ionizada deste átomo. Desta forma, o elétron incidente, após atravessar a amostra, possuirá uma energia total igual a ($E_0 - E_i$). A quantidade de energia perdida pelo elétron incidente (E_i) é a energia necessária para ionizar uma camada específica dos átomos de um determinado elemento presente na amostra. Como esta energia E_i é uma propriedade intrínseca do elemento que está sofrendo interação com o elétron incidente (e da camada eletrônica que está sendo ionizada), a medida desta grandeza é suficiente para identificar o átomo sem ambigüidade, ou seja, os

diferentes elementos presentes na amostra têm valores característicos de E_i .^[152,207] A combinação entre EELS e MET permite a obtenção de imagens que indicam regiões onde existem concentrações de determinados elementos na amostra. Neste caso, estabelecido um campo visual no MET, coletam-se somente elétrons com uma única perda de energia específica (E_i), característica do elemento de interesse. A imagem é formada somente por estes elétrons, e os pontos claros correspondem às regiões onde o elemento de interesse está presente.^[152,207]

As imagens EELS da amostra C-2-900/900-F2 estão ilustradas na Figura 85. Podemos notar nas imagens de campo claro (Figura 85-a) que os tubos são em sua maioria preenchidos com espécies contendo algum elemento pesado, devido ao contraste escuro observado. As imagens de campo escuro (Figura 85-b) mostram que os NTCs sofrem difração com a incidência do feixe de elétrons do microscópio eletrônico, logo, notamos em toda a extensão dos NTCs pontos claros distribuídos ao longo dos tubos, que corresponde à difração dos planos de carbono, com distâncias bem definidas. Já para as espécies que estão no interior dos NTCs, observamos que apenas parte delas sofrem difração, o que significa que estes apresentam diferentes orientações dentro dos NTCs. O mapeamento de ferro (Figura 85-c), evidencia claramente a presença deste elemento somente no interior dos NTCs, confirmando definitivamente que as espécies de alto contraste encapsuladas nos nanotubos, nanocébolas e nanopartículas de carbono são formadas por espécies contendo ferro. A imagem do mapeamento de carbono (Figura 85-d) é bastante complementar à do mapeamento do ferro e elucidativa com relação à distribuição deste elemento na amostra. Nota-se claramente que o carbono

está presente somente nas paredes dos NTCs (como esperado), e que não há átomos de carbono nas espécies encapsuladas. Quando observamos o mapeamento de oxigênio (Figura 85-e) notamos que este elemento está homogeneamente distribuído pela amostra e que não está localizado no interior dos tubos. Este resultado evidencia duas conclusões bastante interessantes: i) as espécies encapsuladas nos NTCs tratam-se de ferro metálico, e não de óxido de ferro; ii) há alguma coincidência entre os mapas de ferro e oxigênio, indicadas por setas na Figura 85, indicando regiões formadas por óxido de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou Fe_3O_4 , detectados no DRX). Estas regiões correspondem a espécies não encapsuladas ou encapsuladas por estruturas diferentes de NTCs. Esta pode ser uma evidência de que os óxidos de ferro detectados no DRX, através desta rota de pirólise de *spray*, são formados preferencialmente “fora” dos NTCs; iii) existe uma grande adsorção de oxigênio do ar nas paredes nos NTCs. Nota-se que o formato dos tubos é reproduzido na imagem de oxigênio. Este fato pode indicar uma alta capacidade de absorção de gases neste material, o que abre mais uma perspectiva interessante de aplicação tecnológica.

Considerações similares podem ser feitas para a análise das imagens EELS da amostra C-5-900/900-F2, presentes nas Figuras 86. Novamente, neste caso, os NTCs estão preenchidos preferencialmente por Fe metálico, e a coincidência entre os mapas de ferro e oxigênio se dá em algumas espécies que estão encapsuladas por estruturas diferentes de NTCs. O efeito da alta capacidade de adsorção de oxigênio nesta amostra também foi observado.

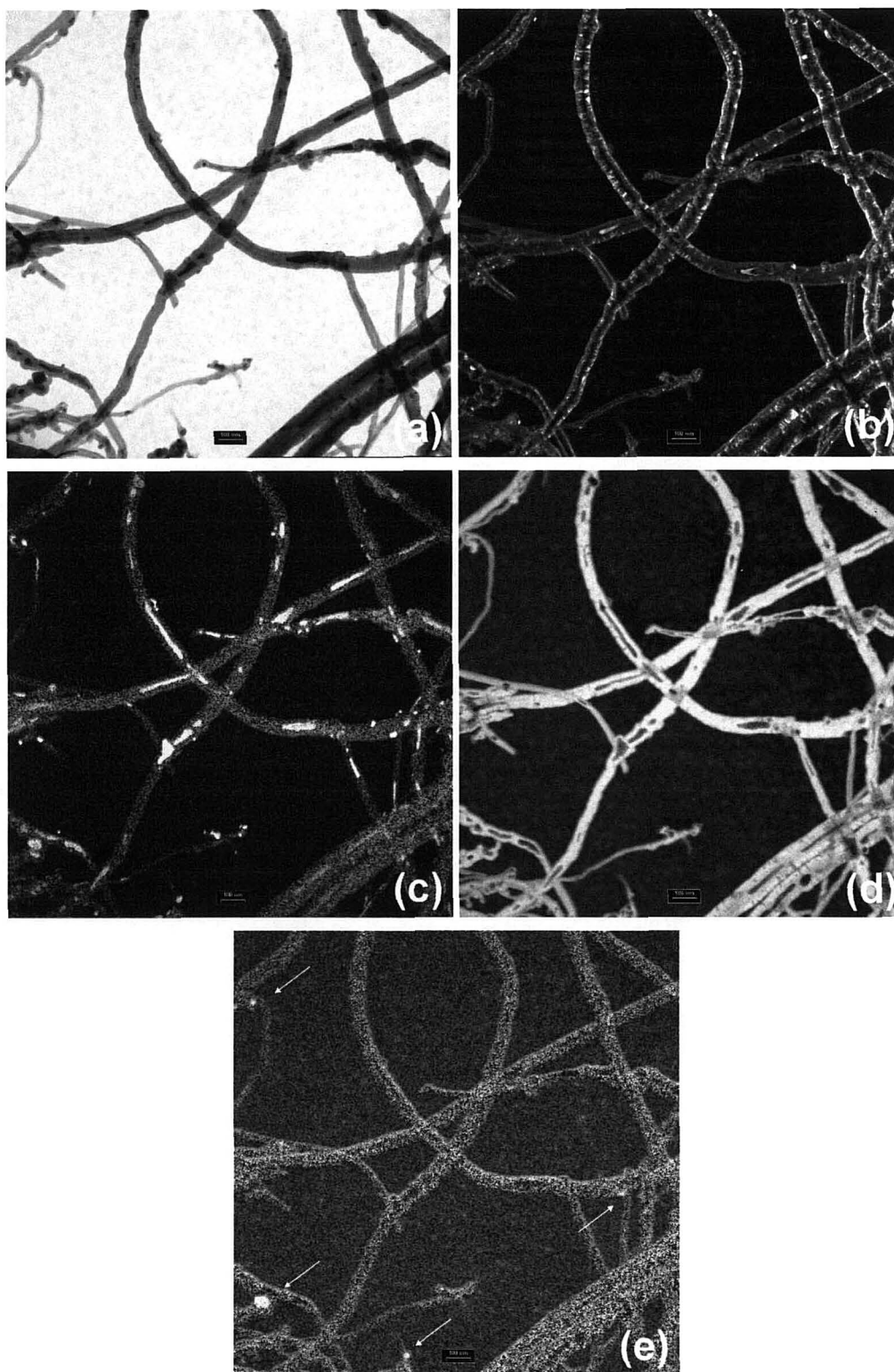


Figura 85: Imagens de EELS-TEM da amostra C-2-900/900-F2: (a) imagem em campo claro; (b) imagem em campo escuro; (c) imagem EELS para ferro; (d) imagem EELS para carbono e (e) imagem EELS para oxigênio.

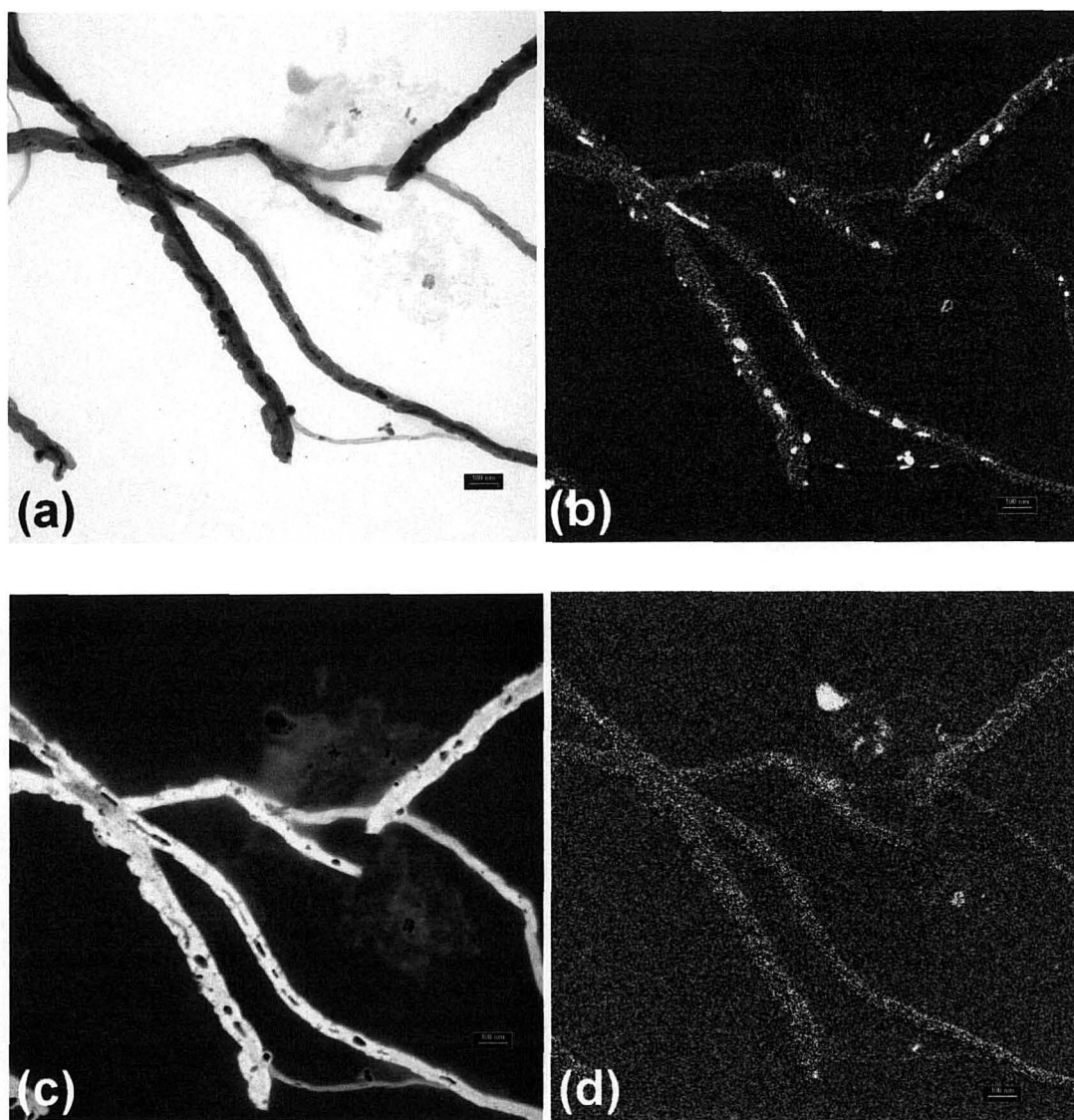


Figura 86: Imagens de EELS-TEM da amostra C-5-900/900-F2: (a) imagem em campo claro; (b) imagem EELS para ferro; (c) imagem EELS para carbono; e (d) imagem EELS para oxigênio.

Muitas conclusões importantes podem ser obtidas, baseadas nos resultados discutidos até aqui para a preparação de NTCs em temperatura constante de 900 °C: i) a posição do frasco gerador de aerossol em relação à entrada do forno afeta diretamente a qualidade do produto obtido. NTCs de paredes múltiplas são formados em $d=2$ e $d=5$ cm, entretanto, estas estruturas

não são formadas quando o frasco gerador de aerossol está a uma distância de 12 cm da entrada do forno; ii) diferentes produtos são formados em diferentes posições dentro do forno. Para um mesmo procedimento de síntese, as amostras produzidas no Forno 1 diferem no grau de grafitação, alinhamento, homogeneidade e diâmetro em relação às amostras produzidas no Forno 2. E ainda, as amostras obtidas no Forno 1 têm maior proporção de espécies que não são formadas por NTCs do que as amostras formadas no Forno 2. De acordo com os resultados, nós concluímos que a distância apropriada para o frasco gerador de aerossol em relação à entrada do forno tubular é de 2,0 cm. Consequentemente, esta distância foi fixada para o estudo da influência da temperatura na formação dos NTCs, descrito a seguir.

4.5.2.2 Influência da temperatura

Foram realizadas variações nas temperaturas, dos dois fornos, conforme descrito no procedimento experimental, e as amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X. As Figuras 84 e 85 apresentam os difratogramas das amostras obtidas no Forno 1 e no Forno 2, respectivamente, quando as seguintes temperaturas (T1/T2) foram utilizadas: 900/900, 300/900, 900/700 e 700/700. Como descrito previamente, o difratograma de todas as amostras apresentou um halo amorfo devido ao substrato de vidro (PVG) em que foram depositadas. A amostra obtida em temperaturas de 300 e 900 °C foi analisada somente no Forno 2, uma vez que, não houve a formação de material carbonáceo no Forno 1 devido à baixa temperatura deste segmento do forno.

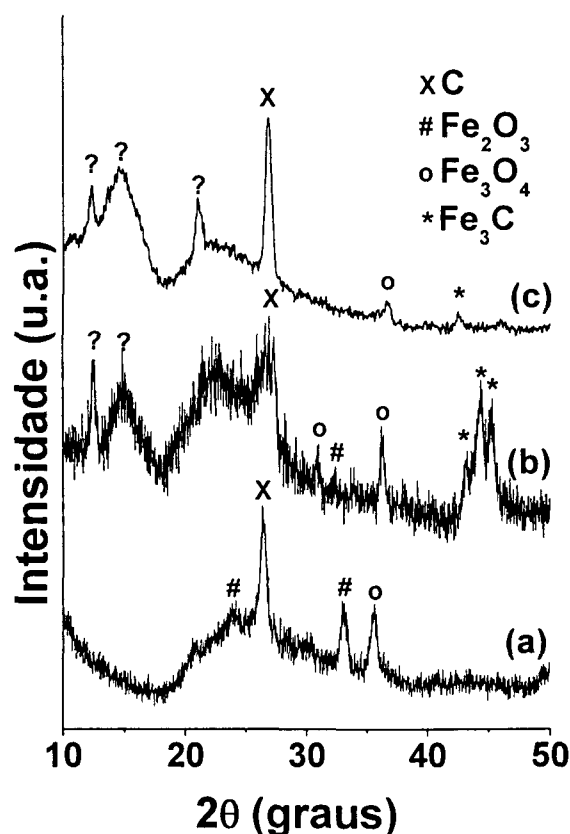


Figura 87: Difratomogramas de raios X das amostras obtidas com $d=2,0$ cm no Forno 1: (a) C-2-900/900-F1; (b) C-2-900/700-F1; (c) C-2-700/700-F1.

As Figuras 87 e 88 mostram a ocorrência de picos de difração do grafite em todas as amostras. Entretanto, a distância d_{002} está mais próxima do grafite nas amostras obtidas em menores temperaturas ($d_{002} = 0,334$ nm), tanto no Forno 1 quanto no Forno 2 (amostras C-2-700/700-F1 e C-2-700/700-F2). Os valores da distância d_{002} para as outras amostras é de 0,34 nm, indicando que os NTCs de paredes múltiplas foram formados. Picos relativos a $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3C , Fe_3O_4 (magnetita) e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) foram também detectados. Foram ainda observados outros picos em $2\theta = 12,4$; $14,7$ e $20,9$ graus nas amostras obtidas a 700°C (marcados com ponto de interrogação na Figura 87). Estes

picos ainda não foram identificados, e podem estas correlacionados com uma fase da magnetita (Fe_3O_4) formada em alta temperatura.

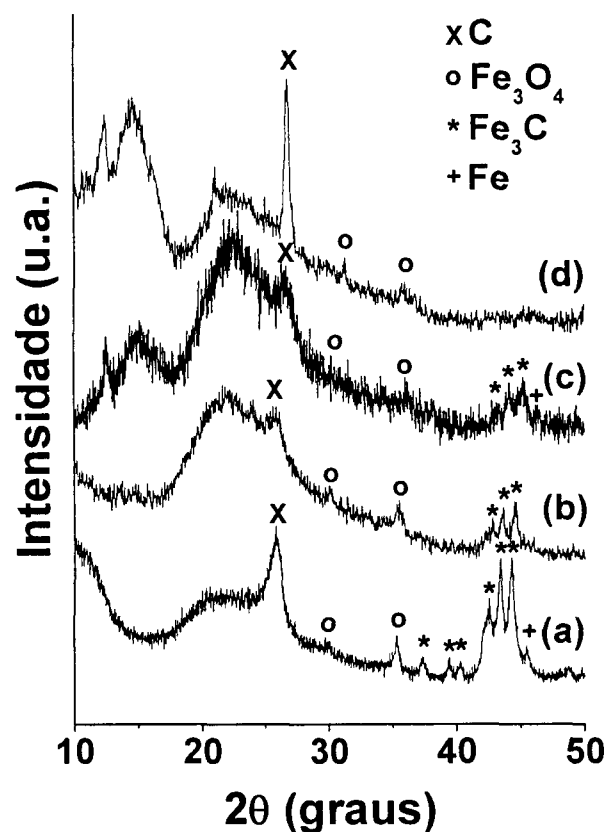


Figura 88: Difratogramas de raios X das amostras obtidas com $d=2,0$ cm no Forno 2: (a) C-2-900/900-F2; (b) C-2-300/900-F2; (c) C-2-900/700-F2; (d) C-2-700/700-F2.

Os espectros Raman deste conjunto de amostras são apresentados nas Figuras 89 e 90, respectivamente.

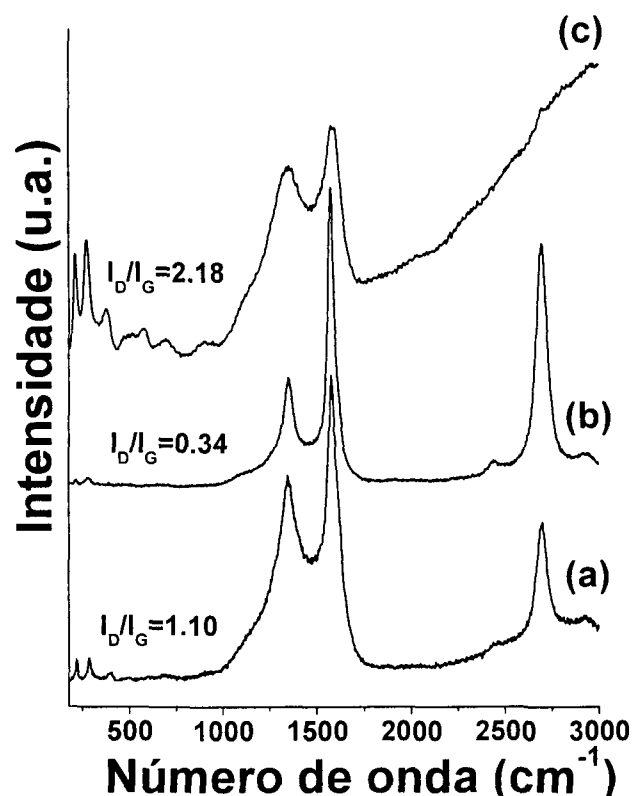


Figura 89: Espectros Raman das amostras obtidas com $d=2,0$ cm no Forno 1: (a) C-2-900/900-F1; (b) C-2-900/700-F1; (c) C-2-700/700-F1.

As bandas típicas do carbono foram observadas para todas as amostras produzidas em altas temperaturas, tanto no Forno 1 quanto no Forno 2. Exatamente como foi observado anteriormente (Figuras 75 e 76), as amostras que foram formadas no Forno 2 possuem menores valores de I_D/I_G que as amostras similares formadas no Forno 1, o que indica que estas amostras têm um maior grau de cristalinidade. O espectro das amostras formadas em T1 e T2 à 700 °C apresentam um perfil diferente, caracterizado pelo alargamento das bandas D e G, além de valores da razão I_D/I_G maior e uma menor intensidade da banda G'. Estas características indicam que os NTCs provavelmente não foram formados nestas amostras, ou ainda, o número de

defeitos destas estruturas é supostamente alto. Os espectros apresentam ainda um conjunto de bandas atribuídas ao óxido de ferro.

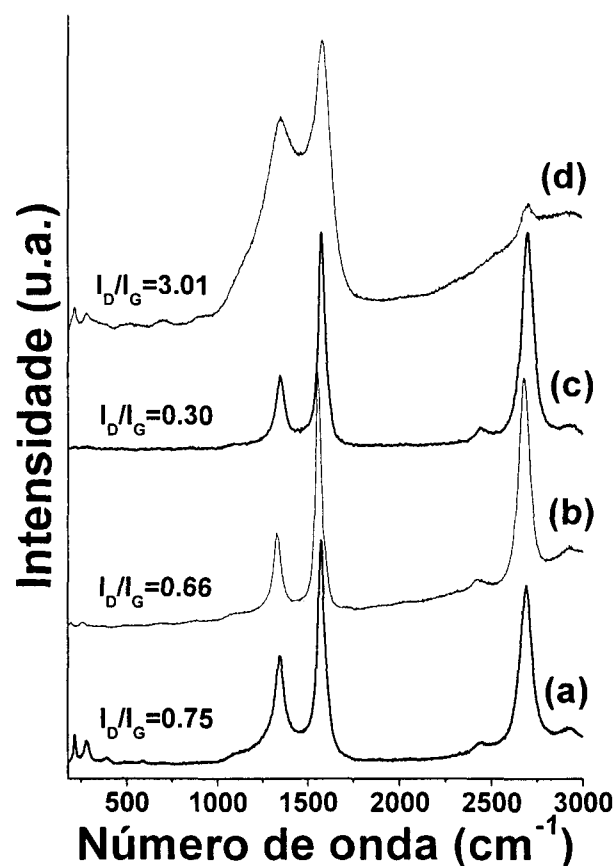


Figura 90: Espectros Raman das amostras obtidas com $d=2,0$ cm Forno 2: (a) C-2-900/900-F2; (b) C-2-300/900-F2; (c) C-2-900/700-F2; (d) C-2-700/700-F2.

As evidências mostradas através dos dados de DRX e Raman foram confirmadas por microscopia. As Figuras 91, 92 e 93 mostram as imagens de MET das amostras formadas no Forno 2 e a Figura 94 apresenta os histogramas mostrando a distribuição de diâmetros dos NTCs formados nas amostras C-2-300/900-F2 e C-2-900/700-F2. A influência da temperatura no grau de grafitação e homogeneidade das amostras fica claro através das imagens de MET. A amostra produzida em menor temperatura (C-2-700/700-

F2) (Figura 91), é composta por agregados de nano-estruturas gráficas esféricas, e os NTCs não foram observados. Na Figura 91 notamos que estas estruturas podem unir-se para assim resultar na formação dos NTCs. Estes resultados estão de acordo com os resultados apresentados por DRX e Raman, e evidenciam que com os parâmetros experimentais utilizados neste trabalho, a temperatura de 700 °C não é suficiente para uma formação dos NTCs de paredes múltiplas. As imagens apresentadas na Figura 91 indicam o início da formação de NTCs, através da agregação e “sinterização” de partículas, como se representasse um estágio anterior da formação dos NTCs.

A amostra C-2-300/900-F2 foi formada como uma mistura entre NTCs de paredes múltiplas e estruturas gráficas com formato de “cebolas” (*onion-like*), como pode ser observado na Figura 92. Várias imagens de diferentes partes da amostra apresentam o mesmo perfil do apresentado nestas imagens. Um fato interessante é que estas “cebolas” foram formadas como aglomerados de cachos nas paredes externas dos NTCs de paredes múltiplas, o que pode indicar que os NTCs foram formados primeiro e que estes serviram como uma espécie de substrato para o crescimento posterior das “cebolas”. A falta de homogeneidade observada para a amostra C-2-300/900-F2 pode ser relacionada com a ausência de decomposição do precursor no Forno 1. A temperatura de 300 °C no Forno 1 não é suficiente para decompor o precursor, mas é suficiente para converter o *spray* do precursor para o estado gasoso que é então levado até o Forno 2. De acordo com os dados discutidos na seção anterior, todas as amostras formadas no Forno 1 apresentam uma quantidade significativa de espécies que não são NTCs (por exemplo: partículas de óxido, carbono gráfico, etc) do que as amostras similares formadas no Forno 2.

Pode-se supor que o Forno 1 atua como uma espécie de “filtro” onde a pirólise ocorre sem controle, resultando em vários tipos de espécies misturadas aos NTCs. Este fato pode ser atribuído à alta variação de temperatura entre a extremidade do tubo de vidro do frasco gerador de aerossol e a entrada do forno quando a pirólise é iniciada. O precursor que não sofreu decomposição no Forno 1 é arrastado até o Forno 2 e a pirólise ocorre sem variação abrupta na temperatura, o que ocasiona um processo de pirólise mais controlado, resultando em amostras homogêneas e alinhadas. Para a amostra C-2-300/900-F2 o “filtro” representado pelo Forno 1 não está presente, e a decomposição total ocorre no Forno 2. Este fato pode resultar em uma mistura de espécies, conforme apresentado na Figura 92.

A amostra C-2-900/700-F2 foi formada com uma grande quantidade de NTCs de paredes múltiplas (Figura 93) e uma porção razoável de outras estruturas, como cebolas e nanopartículas gráficas. Observa-se ainda que esta amostra apresentou a menor distribuição de diâmetro dentre todas as amostras produzidas nesta etapa do trabalho (diâmetro médio 16 nm e distribuição de diâmetro entre 6 e 40 nm), como observado no histograma presente na Figura 94.

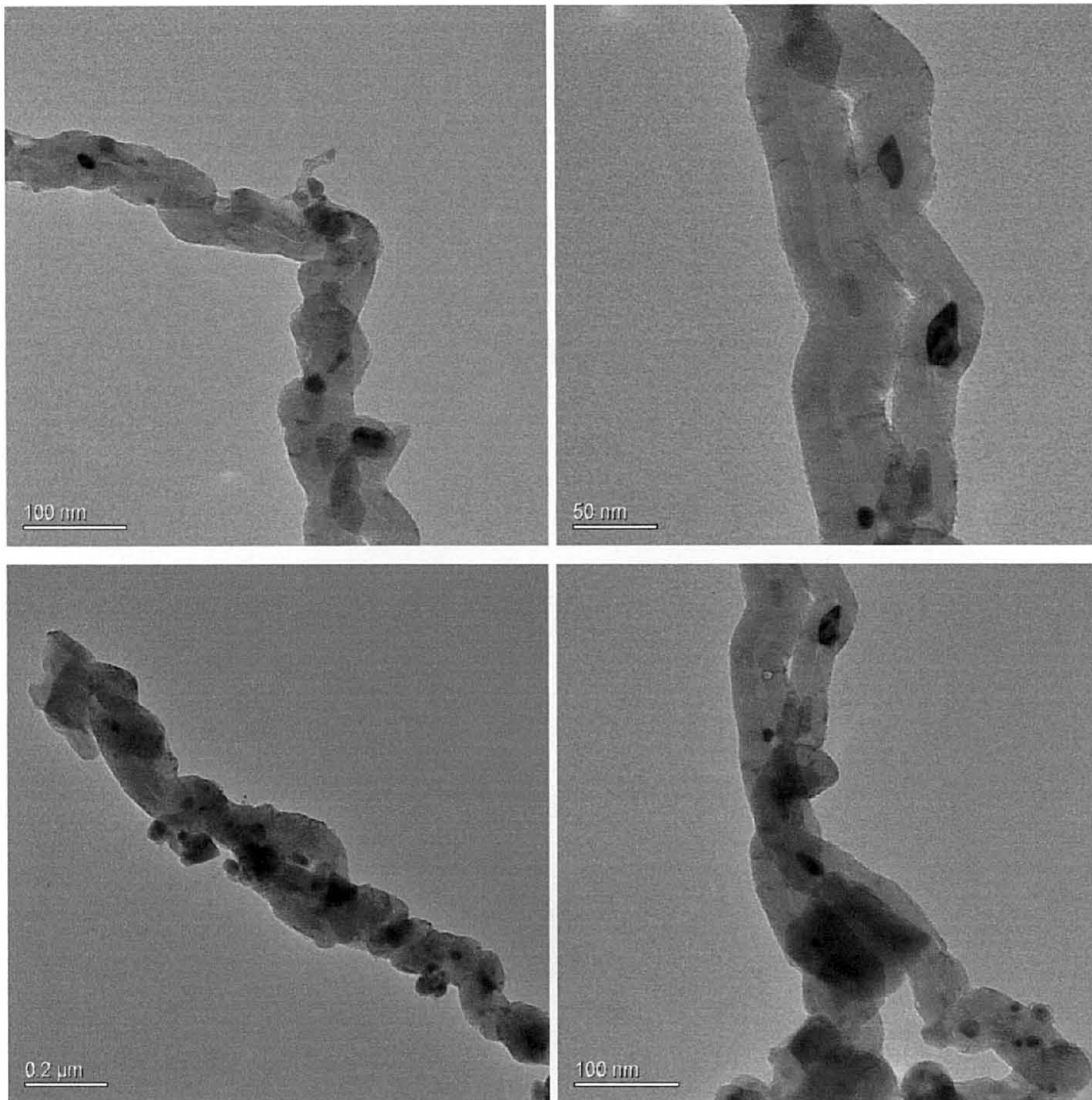


Figura 91: Imagens de MET da amostra C-2-700/700-F2.

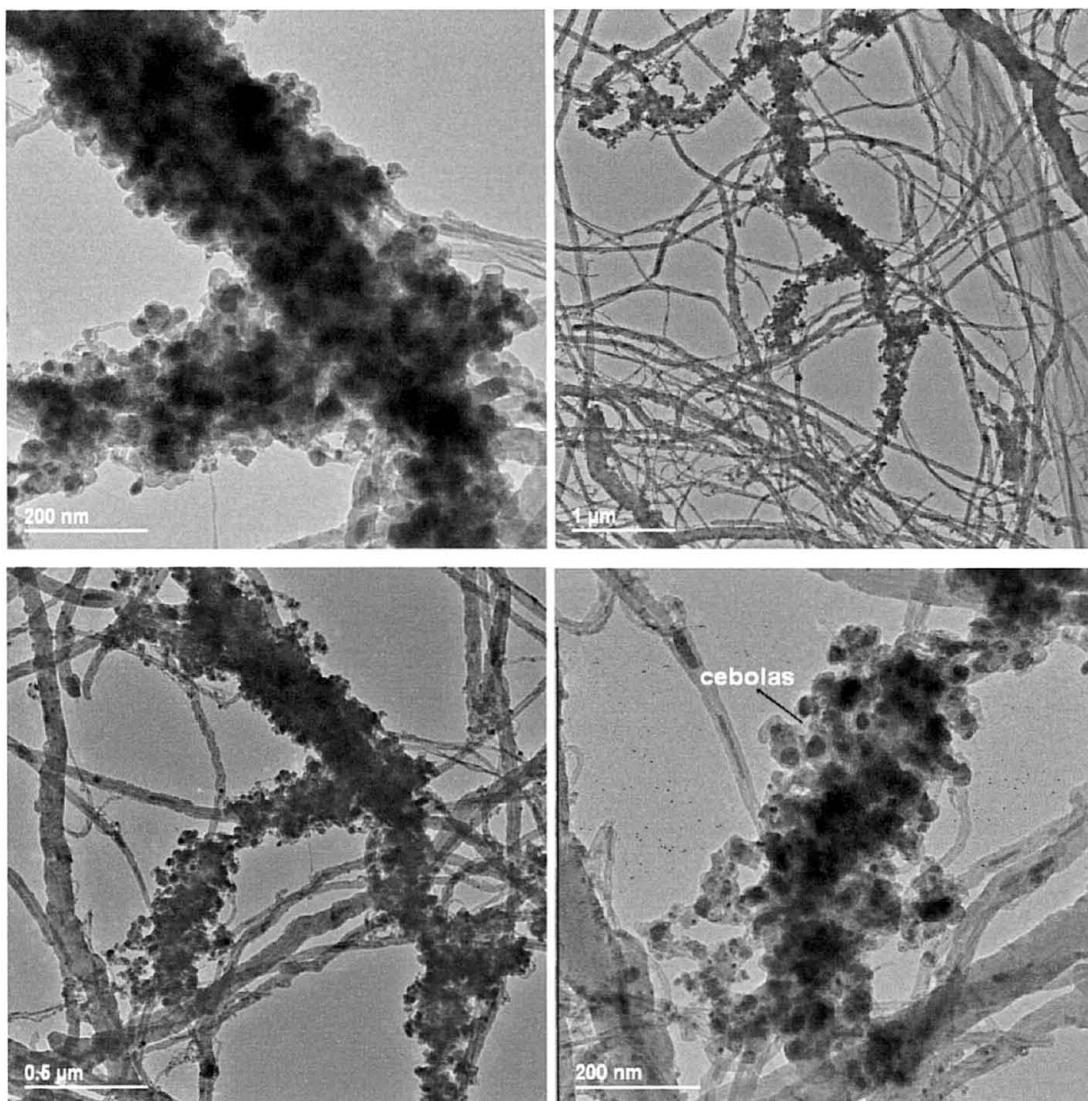


Figura 92: Imagens de MET da amostra C-2-300/900-F2.

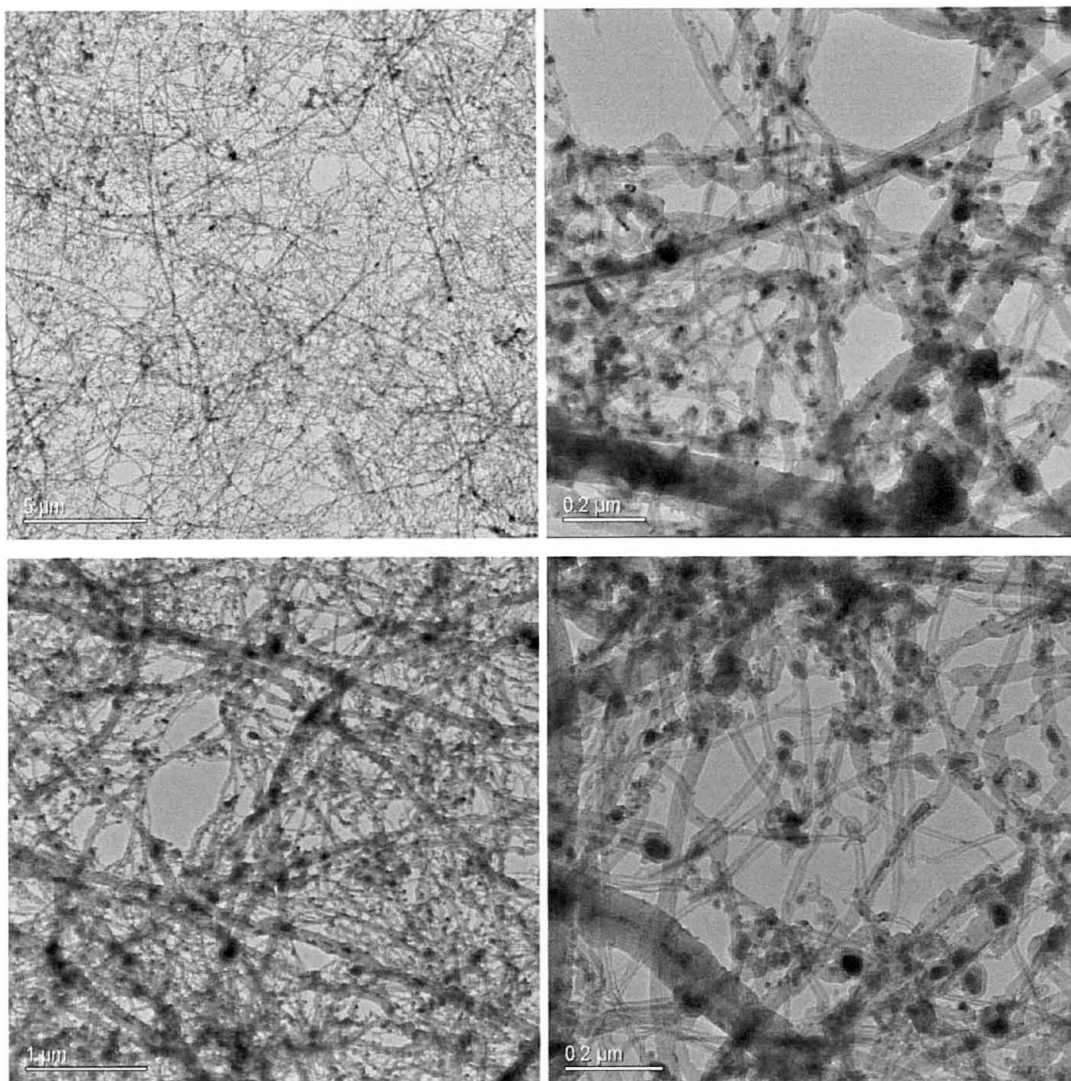


Figura 93: Imagens de MET da amostra C-2-900/700-F2.

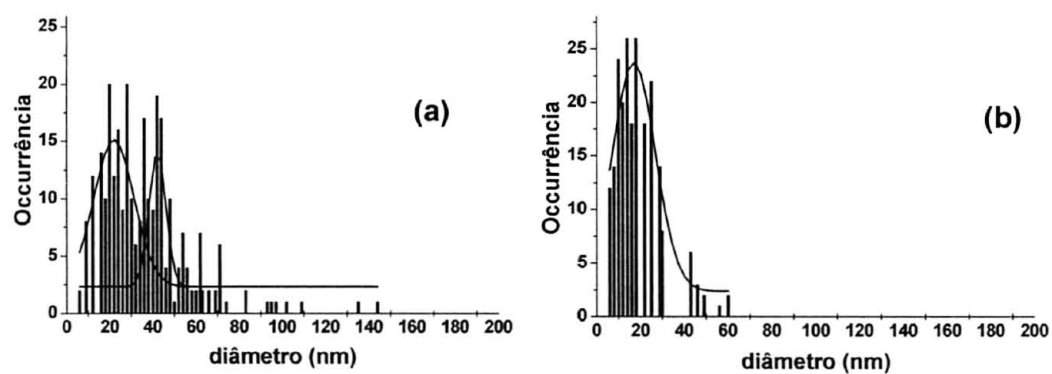


Figura 94: Histogramas da distribuição de diâmetros dos NTCs formados nas amostras (a) C-2-300/900-F2 e (b) C-2-900/700-F2.

A amostra C-2-900/700-F2 foi também observada por MEV, como mostrado na Figura 95. Podemos observar que os NTCs foram crescidos de maneira alinhada, com um empacotamento denso sobre o substrato, e apresentam um comprimento de 64 μm , o que corresponde a uma taxa de crescimento de 2,13 $\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$.

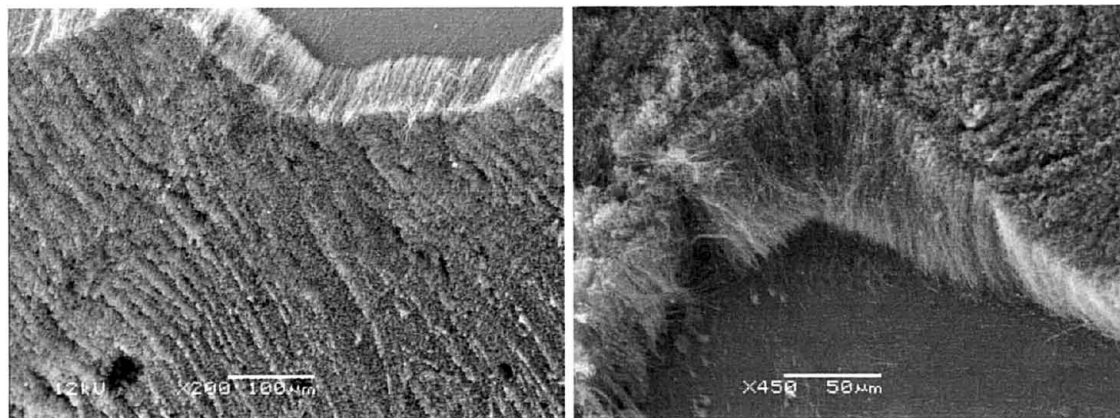


Figura 95: Imagens de MEV da amostra C-2-900/700-F2.

A amostra C-2-300/900-F2 foi ainda caracterizada por EELS-MET, como mostrado na Figura 96. Os resultados são bastante similares aos obtidos para a amostra C-2-900/900-F2 e C-5-900/900-F2 (Figuras 85 e 86), e corroboram os resultados descritos anteriormente. Novamente, é surpreendente a concordância entre os mapas de oxigênio e ferro em partículas localizadas no exterior dos NTCs. Novamente se verifica que os NTCs estão encapsulados com ferro metálico, e novamente se pode observar a alta capacidade de adsorção de oxigênio destas estruturas.

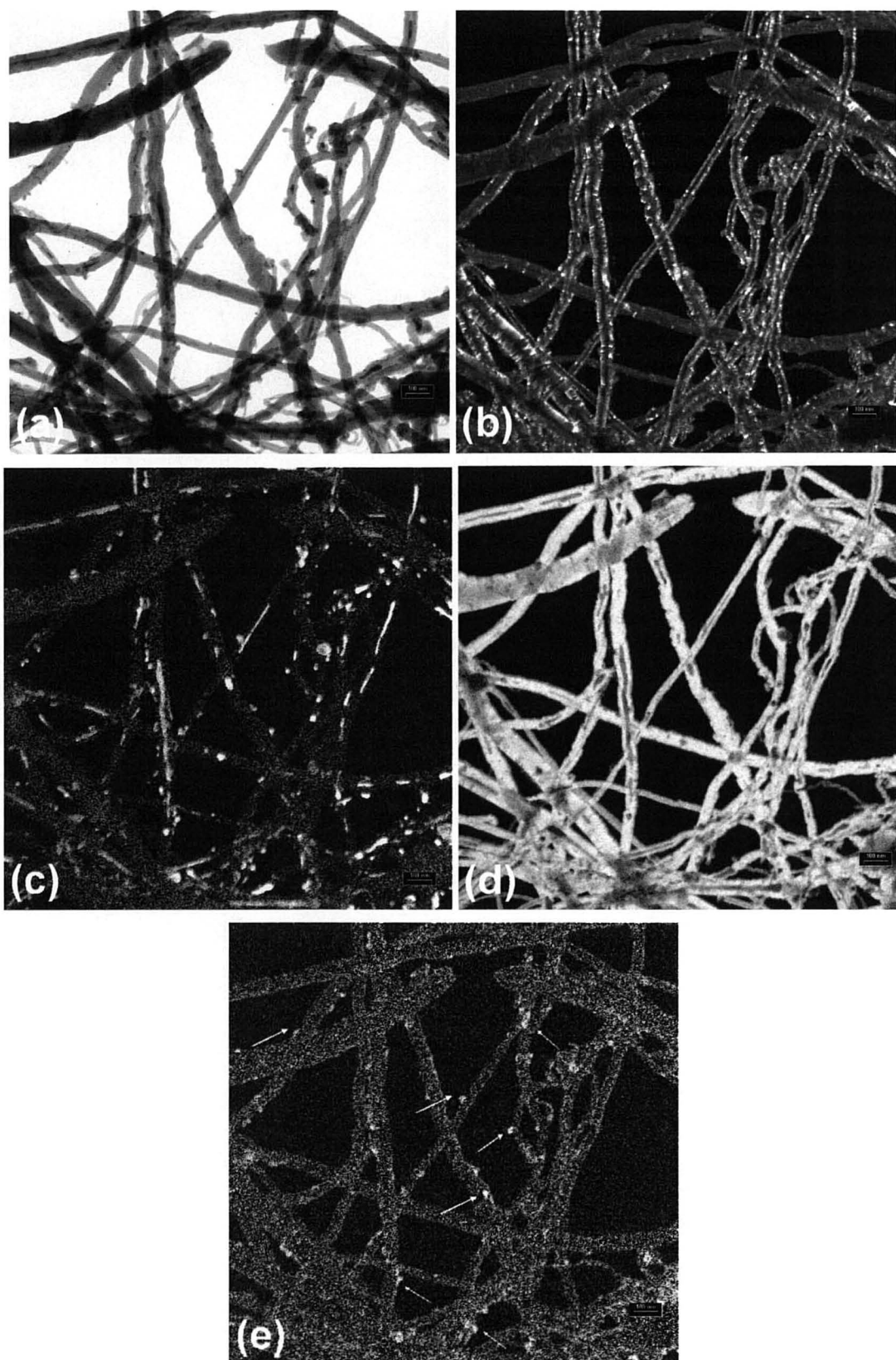


Figura 96: Imagens de EELS-MET da amostra C-2-300/900-F2: (a) imagem em campo claro; (b) imagem em campo escuro (c) imagem EELS para ferro; (d) imagem EELS para carbono e (e) imagem EELS para oxigênio.

4.5.2.3 Influência do solvente

Outro parâmetro de síntese estudado foi a influência do solvente (no caso, o precursor de carbono) no processo de formação dos NTCs. Para isso utilizamos amostras produzidas com os dois estágios do forno tubular mantidos a 900 °C e a distância do frasco gerador de aerossol em 2 cm. Todas as amostras produzidas foram comparadas com as produzidas utilizando-se d=2 cm e benzeno como solvente (amostra C-2-900/900-F2). O solvente utilizado foi o xileno (amostras C-2-900/900-xil). Através dos difratogramas de raios X das amostras depositadas no Forno 1 (Figura 97), notamos que a amostra produzida com benzeno (C-2-900/900-F1) apresenta o pico (002) do carbono bem mais intenso do que a amostra C-2-900/900- F1-xil, indicando que esta amostra é mais cristalina e organizada do que a produzida com xileno. Para ambas as amostras, notamos também a presença de Fe_3O_4 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Para as amostras depositadas no Forno 2 (Figura 98), tanto para o benzeno (C-2-900/900-F2), quanto para o xileno (C-2-900/900- F2-xil), percebemos que o pico (002) do carbono é bem mais intenso do que para as amostras do Forno 1, dando um indício de que estas amostras são mais cristalinas do que as depositadas naquele estágio do forno tubular. Além disso as amostras apresentam os picos relativos ao Fe_3O_4 . Nos difratogramas das duas amostras formadas com xileno, notamos ainda a presença de outros picos marcados com pontos de interrogação, cuja atribuição ainda não foi realizada.

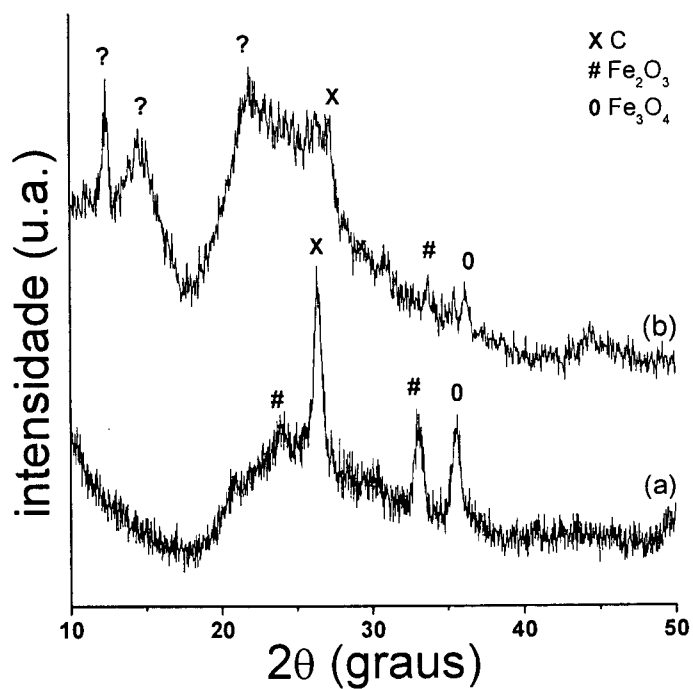


Figura 97: Difratomogramas de raios X das amostras (a) C-2-900/900-F1 e (b) C-2-900/900-F1-xil.

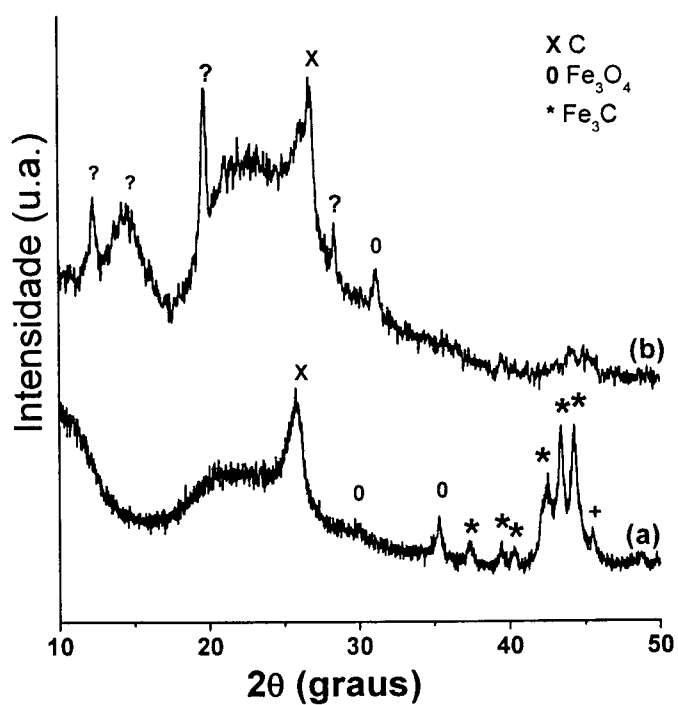


Figura 98: Difratomogramas de raios X das amostras (a) C-2-900/900-F2 e (b) C-2-900/900-F2-xil.

Os espectros Raman das amostras formadas em ambos os fornos (Figura 99 e Figura 100), nos mostram as bandas D e G do carbono, além da banda em aproximadamente 2700 cm^{-1} e das bandas referentes ao óxido de ferro (Fe_2O_3), similar ao resultado apresentado para as outras amostras.

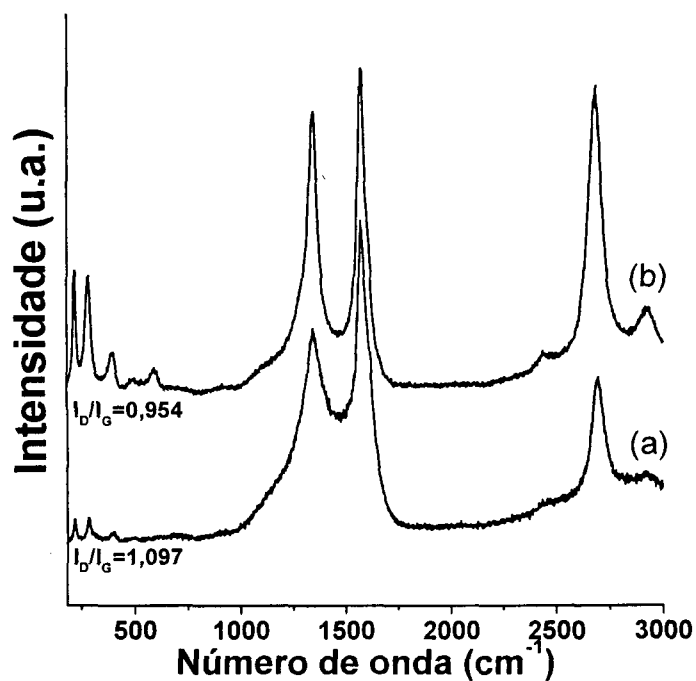


Figura 99: Espectros Raman das amostras (a) C-2-900/900-F1 e (b) C-2-900/900-F1-xil.

O tipo de solvente afeta a forma pela qual os NTCs são formados. A Figura 101 apresenta as imagens da amostra formada com xileno (C-2,0-900/900-F2-xil). Nota-se que os NTCs apresentam-se em bandos disformes e aparentemente com uma distribuição de tamanho muito maior do que para os NTCs que foram obtidos a partir de benzeno (C-2-900/900-F2) (Figura 83).

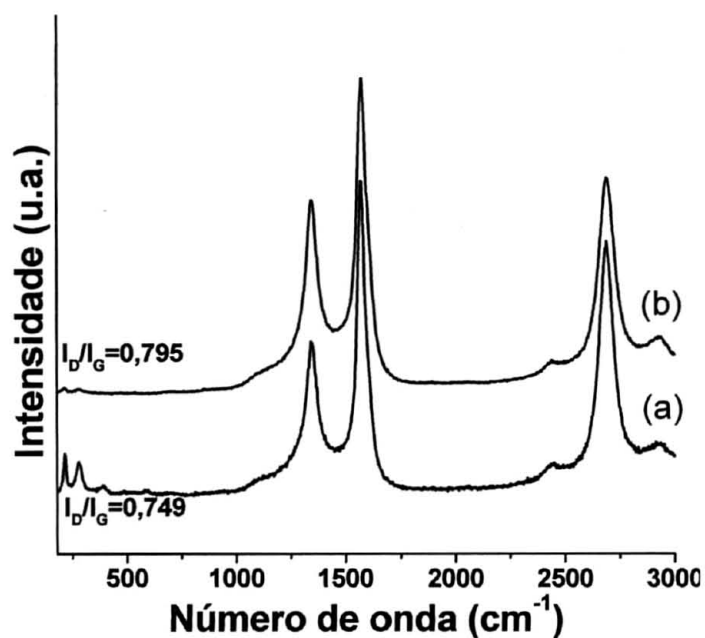


Figura 100: Espectros Raman das amostras (a) C-2-900/900-F2 e (b) C-2-900/900-F2-xil.

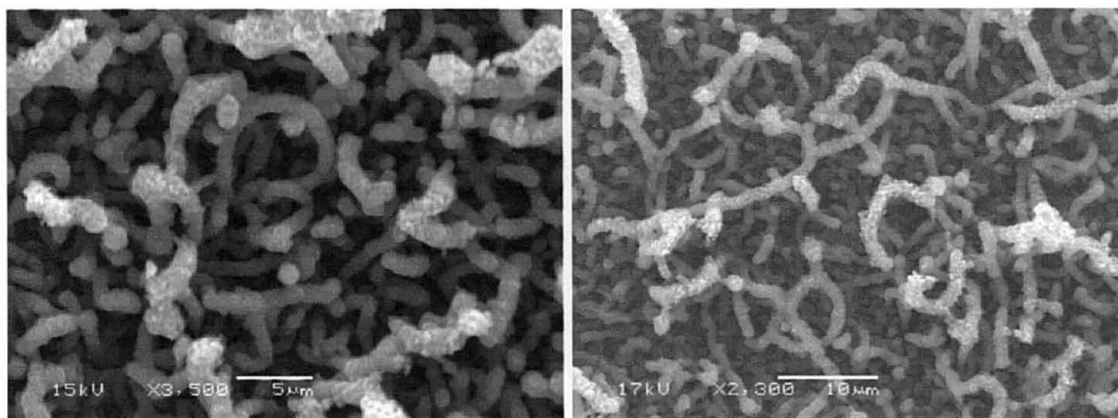


Figura 101: Imagens de MEV da amostra o C-2-900/900-F2-xil.

Os resultados mostrados indicam que uma solução de ferroceno 2,5% em massa pode ser uma excelente precursora para a síntese de NTCs. Fatores como temperatura, distância do frasco gerador de aerossol à entrada do forno, solvente e posição no forno alteram o tipo de material formado, e o controle

destas variáveis é essencial para se obter NTCs de boa qualidade. Temperaturas menores levam à formação de um grande número de partículas e “nanocebolas”, o que não ocorre quando temperaturas maiores são utilizadas. Para a variação de distância notamos que de NTCs não foram formados quando o frasco gerador de aerossol foi colocado a grandes distâncias (12 cm) da entrada do forno (amostras C-12-900/900). Além disso, para todos os experimentos realizados, as amostras obtidas no segundo estágio de aquecimento do forno mostraram-se aparentemente mais cristalinas. A Tabela IV mostra um resumo das características dos NTCs formados nos diversos procedimentos.

Tabela IV: Resumo das amostras de NTCs obtidos através do processo de pirólise de *spray*.

Amostra	Diâmetro dos NTCs (nm)	Comprimento dos NTCs (μm)	Observações
C-2-900/900-F1	10-70	6	NTCs desalinhados
C-2-900/900-F2	12-80	43	NTCs alinhados
C-5-900/900-F1	20-300	15	NTCs desalinhados
C-5-900/900-F2	6-60	36	NTCs alinhados
C-12-900/900-F1	-	-	-
C-12-900/900-F2	-	-	-
C-2-300/900-F2	6-80	70	-
C-2-700/700-F1	-	-	-
C-2-700/700-F2	-	-	-
C-2-900/700-F1	10-70	8	NTCs desalinhados
C-2-900/700-F2	6-40	64	NTCs alinhados

Diante do sucesso na produção de NTCs utilizando ferroceno em solução, partimos para o estudo da utilização de solução de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ como precursora de NTCs.

4.6 Pirólise da solução de $[Fe_3(CO)_{12}]$

As sínteses foram conduzidas de maneira análoga às aquelas utilizando o ferroceno como precursor, variando-se a distância do frasco gerador de aerossol à entrada do forno. Entretanto, de maneira contrária à observada para as amostras obtidas com solução de ferroceno, o material resultante sobre o substrato de PVG em todos os procedimentos consistia de um filme preto altamente homogêneo, fortemente aderido à superfície do substrato, com aparência de espelho. Devido aos resultados prévios obtidos com a solução de ferroceno, nesta etapa foram adicionados os substratos somente no Forno 2 do sistema. Sobre o tubo de quartzo formaram-se depósitos de carbono em todos os procedimentos.

Os difratogramas de raios X das amostras obtidas são apresentados na Figura 102 e mostram a presença de um pico com $d = 0,773$ nm que ainda não possui atribuição. Além disso, nenhuma das amostras apresentou a formação do pico relativo aos planos (002) do grafite atribuído ao aparecimento de NTCs de paredes múltiplas. Os difratogramas apresentam um halo amorfo em $2\theta = 21,5^\circ$, devido ao PVG, uma vez que as análises foram realizadas nos filmes sobre este substrato.

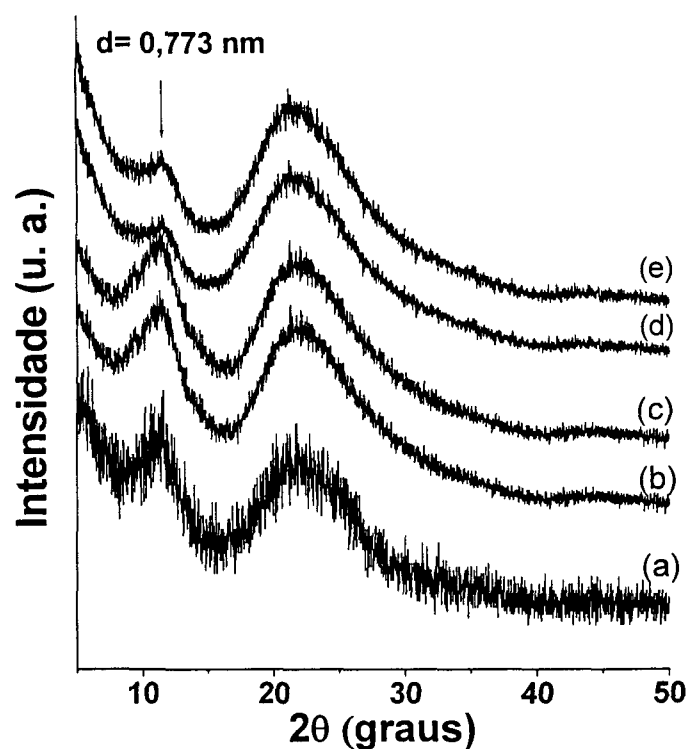


Figura 102: Difratomogramas de raios X das amostras produzidas usando solução de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ em benzeno: (a) C-FeCO-2-900/900-F2, (b) C-FeCO-12-900/900-F2, (c) C-FeCO-19-900/900-F2, (d) C-FeCO-2-1100/1100-F2, (e) C-FeCO-2-300/900-F2.

Os espectros Raman foram obtidos para todas as amostras (Figura 103) e apresentaram apenas as bandas D e G, com intensidades relativas muito próximas, confirmando a formação de carbono amorfo/desordenado. Comparando os resultados obtidos por difratometria de raios X e espectroscopia Raman, notou-se que os resultados são semelhantes para todas as amostras, pois em nenhuma delas o pico (002) do grafite (que daria a indicação da formação dos NTCs) apareceu, fato totalmente concordante com os espectros Raman, que não apresentam as bandas características destas

estruturas. Além disso, o cálculo da relação I_D/I_G mostra resultados bastante elevados ($\sim 2,5$), indicando que estas amostras não possuem organização.

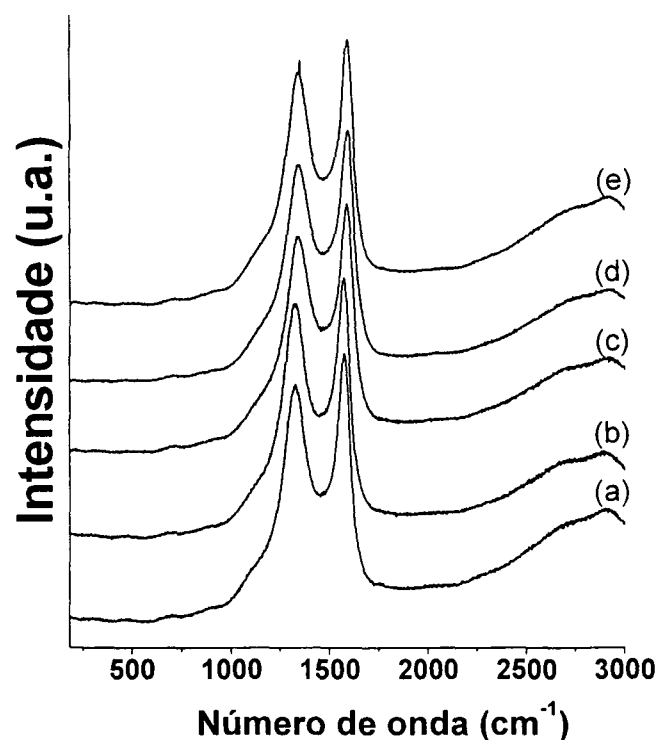


Figura 103: Espectros Raman das amostras obtidas sobre PVG usando solução de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ em benzeno. (a) C-FeCO-2-900/900-F2, (b) C-FeCO-12-900/900-F2, (c) C-FeCO-19-900/900-F2, (d) C-FeCO-2-1100/1100-F2, (e) C-FeCO-2-300/900-F2.

Foram realizadas ainda imagens de MET da amostra C-FeCO-2-900/900F2. Os resultados estão apresentados na Figura 104. As imagens mostram a formação de aglomerados de partículas de carbono. Nota-se claramente a ausência de NTCs nestas amostras. Este fato pode ser devido à baixa solubilidade do $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ no solvente, chegando a apenas 0,025 %. Logo, a quantidade de catalisador seria insuficiente para a formação dos NTCs

quando comparada à quantidade de benzeno na solução, formando-se apenas carbono amorfo.

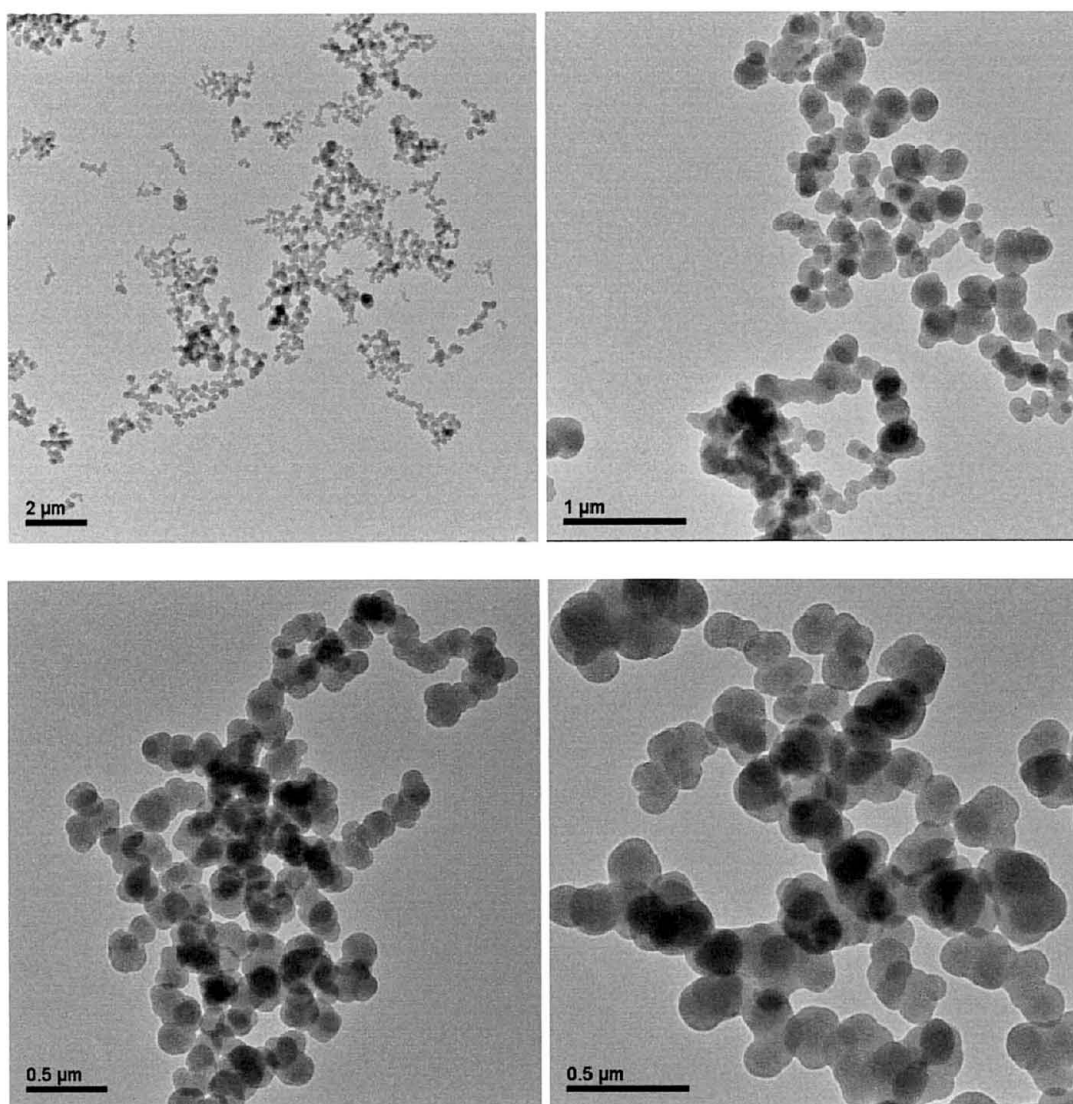


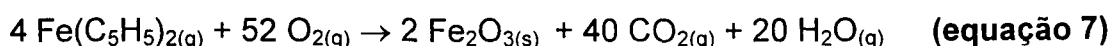
Figura 104: Imagens de MET da amostra C-FECO-2-900/900-F2.

Aparentemente, de acordo com os resultados obtidos por difração de raios X e espectroscopia Raman, o material produzido pela pirólise da solução de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ possui as mesmas características daquele produzido pela pirólise do benzeno puro, ou seja, trata-se de carbono desordenado. Entretanto, uma análise minuciosa das imagens obtidas por MET (Figura 104) indica que este se apresenta na forma de esferas menores e com distribuição

de tamanho bastante homogêneo, bem diferente da observada para a pirólise de benzeno puro (Imagens mostradas na Figura 72). Além disso, a amostra formada pela pirólise do benzeno puro apresenta-se macroscopicamente na forma de um pó fino, enquanto que estas amostras se formam como um filme extremamente homogêneo e aderente. Este fato nos fez acreditar que apesar de não permitir a formação de NTCs, o $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ tem papel fundamental na organização das amostras, fazendo com que os aglomerados de carbono sejam desfeitos e o carbono formado melhor distribuído, e também fazendo com que a distribuição de tamanhos fique bem menor e mais homogênea. Esta especulação será melhor discutida no próximo item, onde foram realizados experimentos utilizando placas de PVG recobertas com Fe_2O_3 como substrato, visando o estudo dos materiais formados quando da utilização de um catalisador extra (filme de óxido de ferro).

4.7 Preparação e caracterização de um filme fino de óxido de ferro depositado sobre PVG

Esta etapa do trabalho está baseada na obtenção de um filme fino de óxido de ferro, depositado sobre os substratos de PVG, através da decomposição térmica do ferroceno em atmosfera ambiente, de acordo com a seguinte reação química:



As motivações para este procedimento foram as seguintes: i) trata-se de um método novo para a produção de filmes finos de óxidos de ferro, que pode estendido para diversas outras aplicações; ii) são raros os trabalhos listados na

literatura envolvendo óxidos de ferro como catalisadores para NTCs, sendo que nenhum deles envolve benzeno como fonte de carbono; iii) possibilitam a comparação entre os materiais carbonáceos formados pela decomposição dos três precursores estudados até então (benzeno, solução de ferroceno e solução de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$) sobre um catalisador previamente inserido no forno de pirólise, em um processo próximo ao convencional.

Os substratos PVG-ox, ao serem retirados do forno apresentaram a coloração vermelha, típica de óxido de ferro. O espectro Raman desta amostra é mostrado na Figura 105, e indica a formação de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. As bandas em 219 e 491 cm^{-1} são relativas ao modo A_{1g} , as bandas centradas em 287, 397 e 597 cm^{-1} referem-se ao modo E_g , e por fim a banda em 1303 cm^{-1} é relativa ao sobretom de uma banda proibida que deveria aparecer em aproximadamente 663 cm^{-1} .^[190]

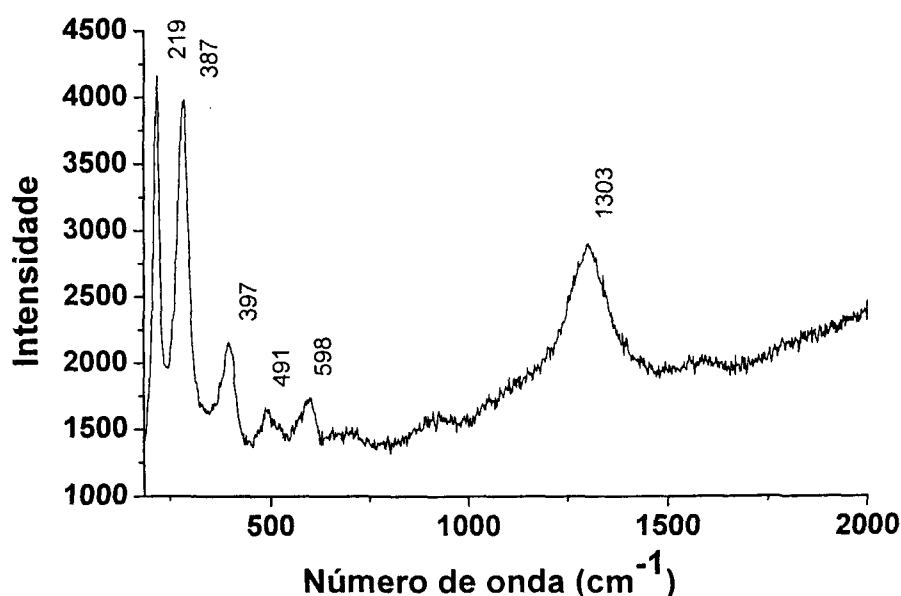


Figura 105: Espectro Raman de um filme de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ depositado sobre PVG (amostra PVG-ox).

A formação do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no filme obtido sobre o substrato de PVG foi confirmada também por difratometria de raios X. A Figura 106, mostra o difratograma desta amostra e de uma amostra comercial de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, para comparação. Notamos ainda, a presença de alguns picos relativos ao Fe_3O_4 , indicando que este óxido também foi formado na amostra em menor quantidade. Estas caracterizações mostraram que o óxido de ferro foi formado com eficácia. Logo, os substratos estavam preparados para a utilização no processo de pirólise.

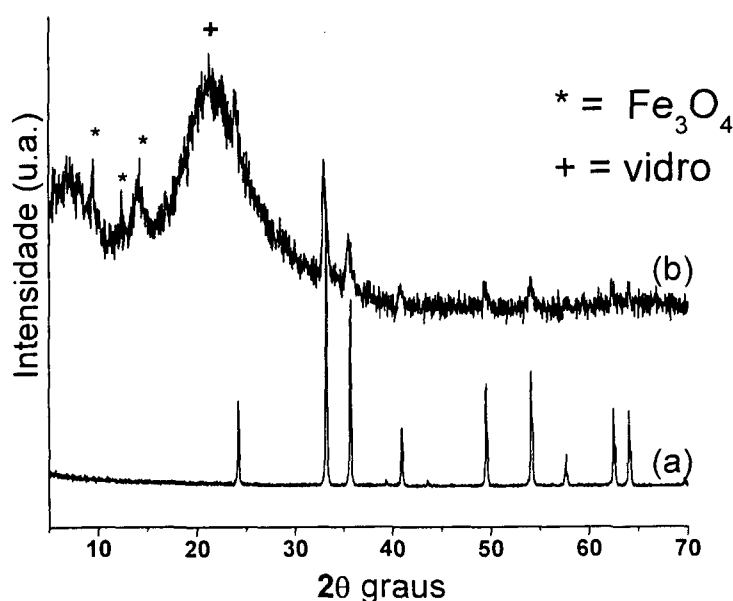


Figura 106: Difratogramas de raios X: (a) Fe_2O_3 comercial e (b) filme obtido sobre PVG (amostra PVG-ox).

4.8 Pirólise de benzeno puro sobre os substratos recobertos por Fe_2O_3

As placas de PVG contendo o filme de óxido de ferro e sua superfície (amostras PVG-ox) foram inseridas no Forno 2, e sobre elas foi feita a pirólise do benzeno, por um período de 30 minutos. Observou-se a formação de uma

camada espessa de carbono sobre os substratos (amostra C-ox-benz). A amostra foi caracterizada por difratometria de raios X e o resultado é apresentado na Figura 107. O difratograma da amostra C-ox-benz mostra a formação do pico (002) do grafite, com $d=0,34$ nm, além da formação de Fe_3C . Este resultado é um indício de que o filme de Fe_2O_3 atua de maneira eficaz como catalisador para o crescimento de NTCs de paredes múltiplas. O difratograma do material obtido pela pirólise do benzeno sem o filme de catalisador está mostrado também na Figura 107 para comparação.

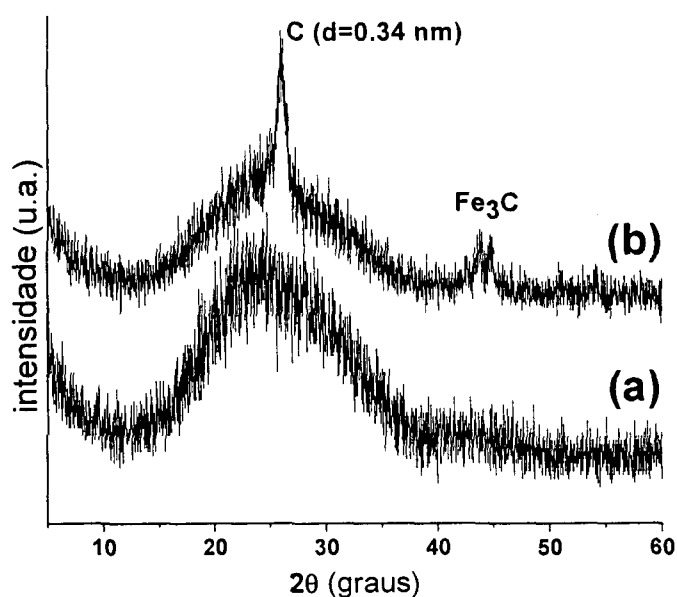


Figura 107: Difratogramas de raios X do carbono obtido pela pirólise do benzeno: (a) substrato de PVG (amostra C-benz); (b) substrato de PVG/ α - Fe_2O_3 (amostra C-ox-benz).

O espectro Raman do carbono depositado sobre o filme de óxido de ferro (Figura 108) apresenta as bandas D e G, e ainda, a banda G' em 2696 cm^{-1} , que pode ser atribuída à formação de NTCs, evidenciando assim a

importância do filme de Fe_2O_3 como catalisador para a formação destas estruturas. A alta relação de intensidades (I_D/I_G) nos leva a acreditar que os tubos formados sejam pouco ordenados e cristalinos.

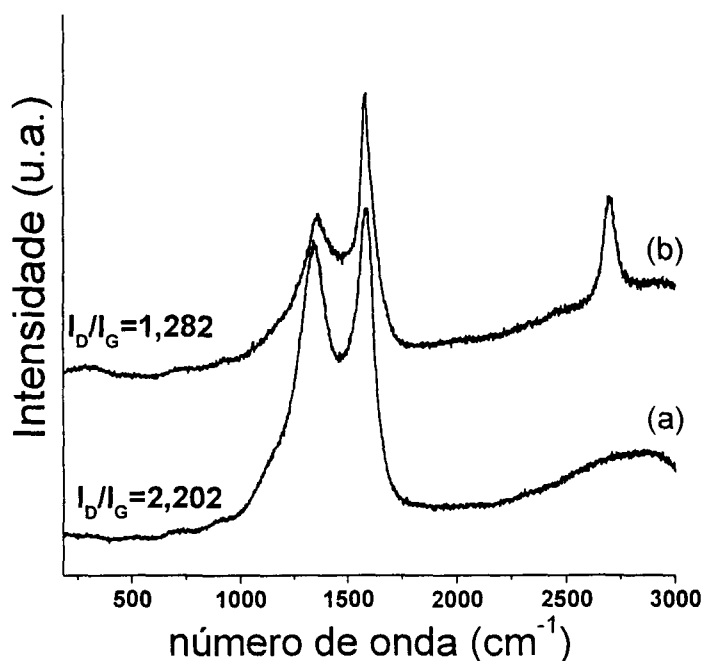


Figura 108: Espectro Raman do carbono obtido pela pirólise do benzeno: (a) substrato de PVG (amostra C-benz); (b) substrato de PVG/ α -Fe₂O₃ (amostra C-ox-benz).

A amostra C-ox-benz também foi caracterizada por MET, e as imagens são mostradas na Figura 109. Nota-se a presença de grande quantidade de NTCs de paredes múltiplas, contendo muitas imperfeições e algumas partículas. Estes tubos também se apresentaram longos (10-15 μm) e com grande distribuição de diâmetro ($\sim 50 - 250 \text{ nm}$).

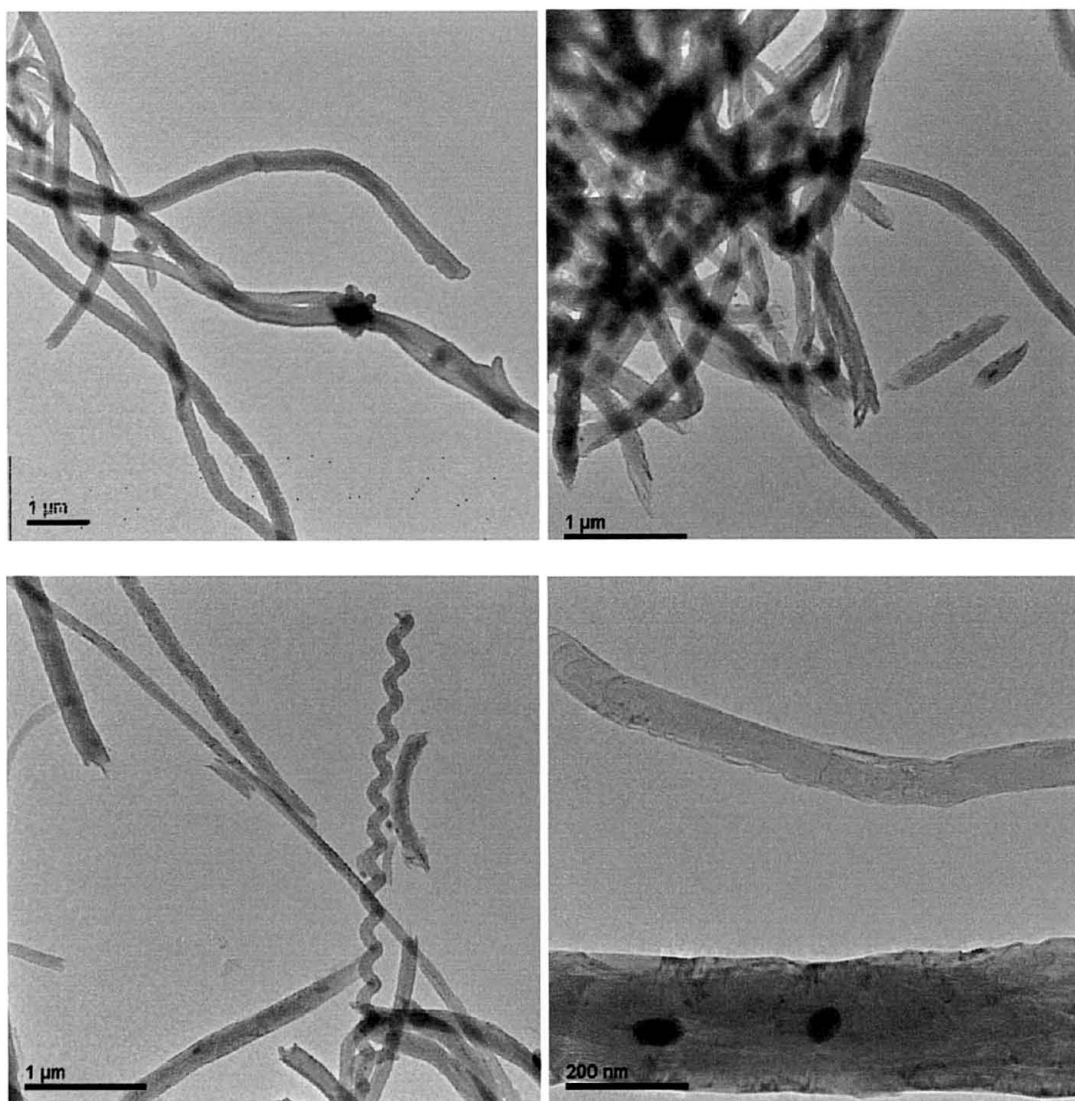


Figura 109: Imagens de MET de NTCs formados sobre substrato de Fe_2O_3 (amostra C-ox-benz).

A amostra C-ox-benz foi ainda observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 110 é possível observar que foram formados NTCs sobre o substrato contendo o óxido de ferro, sem nenhuma organização ou alinhamento.

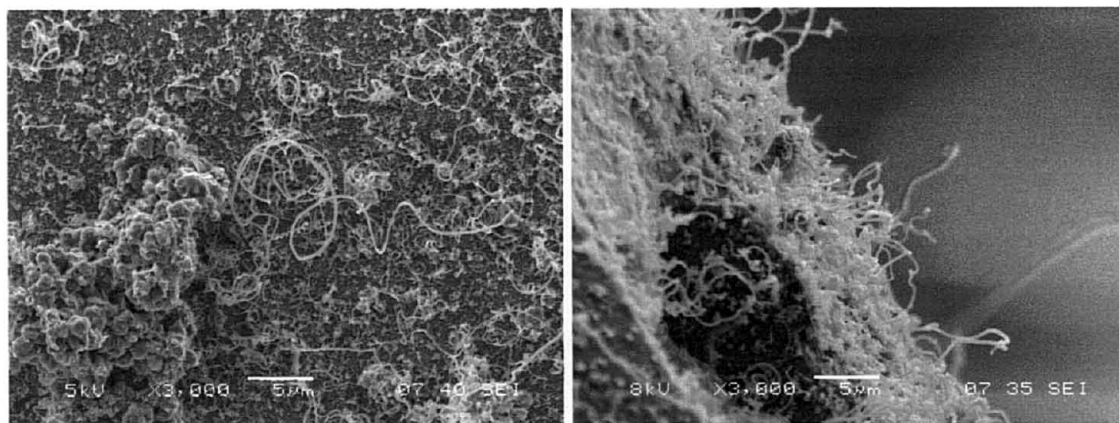


Figura 110: Imagens de MEV da amostra C-ox-benz.

Apesar da baixa cristalinidade e do alto número de defeitos, é importante salientar que esta técnica corresponde a um método extremamente simples e barato de obtenção de NTCs de paredes múltiplas, utilizando-se apenas vapor de benzeno como precursor, e sem a necessidade de $H_{2(g)}$ no meio reacional.

4.9 Pirólise das soluções de ferroceno e $[Fe_3(CO)_{12}]$ sobre os substratos recobertos por Fe_2O_3

As amostras de PVG recobertas com filme fino de $\alpha-Fe_2O_3$ (PVG-ox) foram também utilizadas como substrato em processos de pirólise utilizando soluções de $[Fe_3(CO)_{12}]$ em benzeno (amostras C-ox- $[Fe_3(CO)_{12}]$ -benz) e xileno (amostras C-ox- $[Fe_3(CO)_{12}]$ -xil), e soluções de ferroceno em benzeno (C-ox-Fc-benz) e xileno (C-ox-Fc-xil). As concentrações das soluções foram exatamente as mesmas usadas nas etapas anteriores, o frasco gerador de aerossol foi posicionado a 2,0 cm de distância em todos os procedimentos e a temperatura do forno mantida em 900 °C.

Os difratogramas de raios X das amostras formadas no Forno 1 são mostrados na Figura 111 e as formadas no Forno 2 na Figura 112. Os difratogramas das amostras provenientes da mesma síntese apresentam comportamentos similares em ambos os fornos. Picos referentes a α - Fe_2O_3 e do Fe_3O_4 foram observados (como esperado), além dos picos de Fe_3C e o pico d_{002} do carbono. Em algumas amostras foram detectados picos que não foram atribuídos, e estão marcados com um ponto de interrogação nos difratogramas.

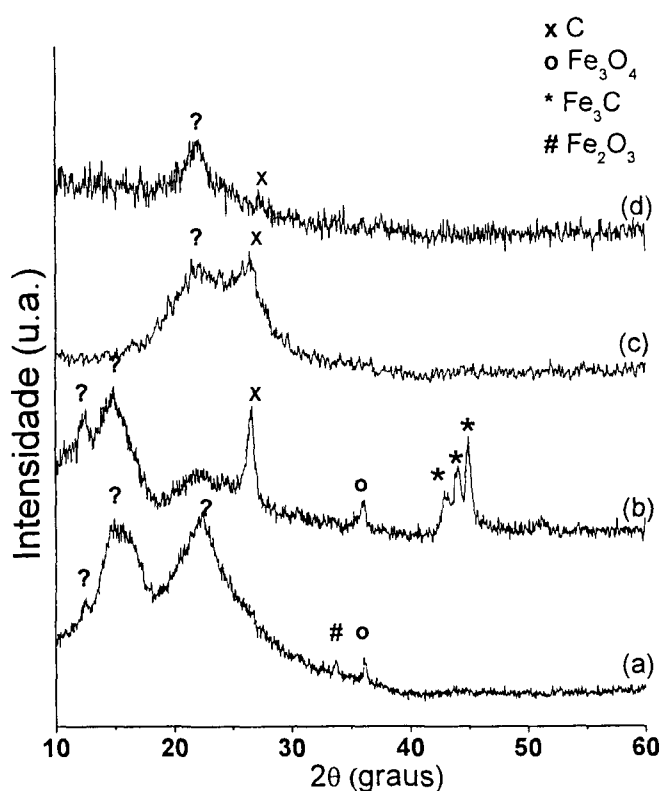


Figura 111: Difratogramas de raios X das amostras depositadas no Forno 1: (a) C-ox- $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ -benz-F1, (b) C-ox-Fc-benz-F1, (c) C-ox- $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ -xil-F1, e (d) C-ox-Fc-xil-F1.

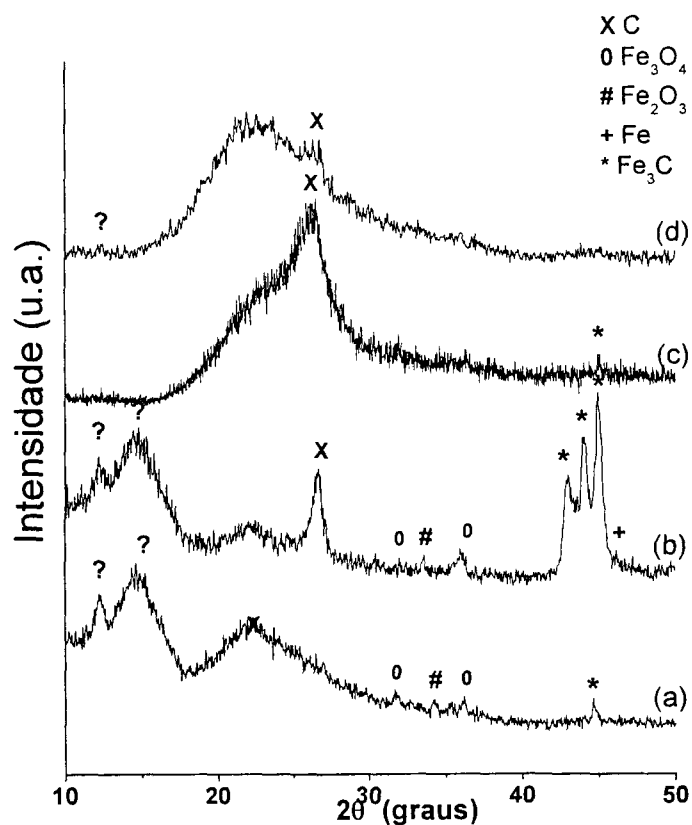


Figura 112: Difratogramas de raios X das amostras depositadas no Forno 2: (a) C-ox- $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ -benz-F2, (b) C-ox-Fc-benz-F2, (c) C-ox- $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ -xil-F2, e (d) C-ox-Fc-xil-F2.

Os resultados mostrados nas Figuras 111 e 112 indicam a ocorrência de NTCs de paredes múltiplas nas amostras produzidas com ferroceno/bezeno em ambos os fornos. Picos (002) dos NTCs foram também detectados nas amostras produzidas a partir das soluções de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$.

Todas estas amostras também foram caracterizadas por espectroscopia Raman e os resultados são mostrados nas Figuras 113 e 114.

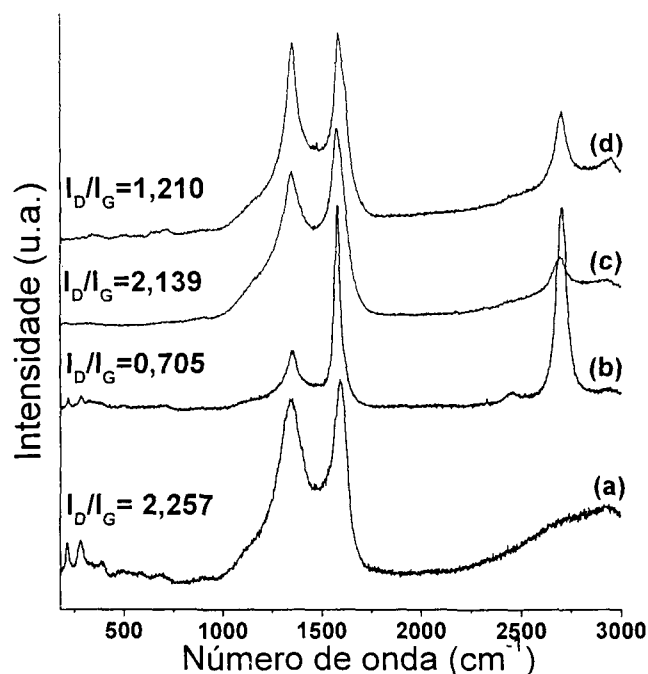


Figura 113: Espectros Raman das amostras depositadas no Forno 1: (a) C-ox-[Fe₃(CO)₁₂]-benz-F1, (b) C-ox-Fc-benz-F1, (c) C-ox-[Fe₃(CO)₁₂]-xil-F1 e (d) C-ox-Fc-xil-F1.

Observamos que para as amostras formadas no Forno 1 (Figura 113) todas apresentaram as bandas D, G e G', que pode indicar a ocorrência de NTCs, com exceção daquela produzida com solução de [Fe₃(CO)₁₂] usando benzeno como solvente (C-ox-[Fe₃(CO)₁₂]-benz-F1). Estes resultados são coerentes com os resultados apresentados por DRX, sendo que a amostra que apresenta o pico mais intenso no DRX, e que foi produzida usando solução de ferroceno como precursor e benzeno como solvente (C-ox-Fc-benz-F1) é a que apresenta a menor relação de intensidade entre as bandas D e G (I_D/I_G), o que nos dá o indício de que esta amostra é a mais cristalina e ordenada do conjunto de amostras depositadas no Forno 1. Para as amostras produzidas no Forno 2, podemos observar que a banda G' apresenta-se muito mais intensa

do que para as amostras produzidas no Forno 1, indicando uma maior cristalinidade destas amostras, o que se reflete nos valores de I_D/I_G que são também muito menores do que as amostras produzidas no primeiro forno.

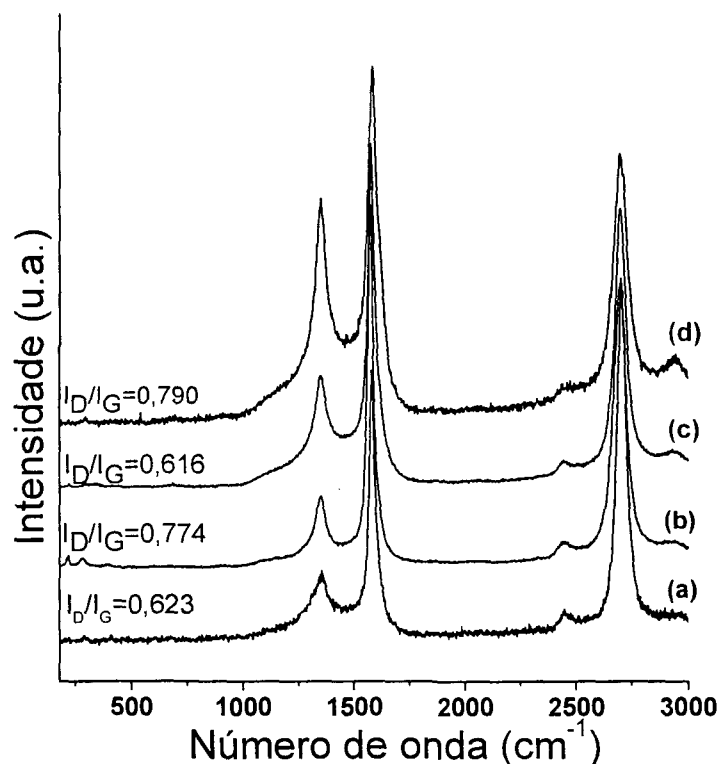


Figura 114: Espectros Raman das amostras depositadas no Forno 2: (a) C-ox-[Fe₃(CO)₁₂]-benz-F2, (b) C-ox-[Fe₃(CO)₁₂]-xil-F2, (c) C-ox-Fc-benz-F2 e (d) C-ox-Fc-xil-F2.

As imagens de MET da amostra C-ox-[Fe₃(CO)₁₂]-benz-F2 estão presentes na Figura 115. Nota-se a formação de tubos muito bem alinhados, e aparentemente menos defeituosos que os formados através da pirólise do benzeno puro sobre o Fe₂O₃ (Figura 109). Aparentemente, a presença do [Fe₃(CO)₁₂] melhora a qualidade dos NTCs obtidos, apesar de que a solução

de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ sem o catalisador adicional (Fe_2O_3) não ser capaz de formar os NTCs.

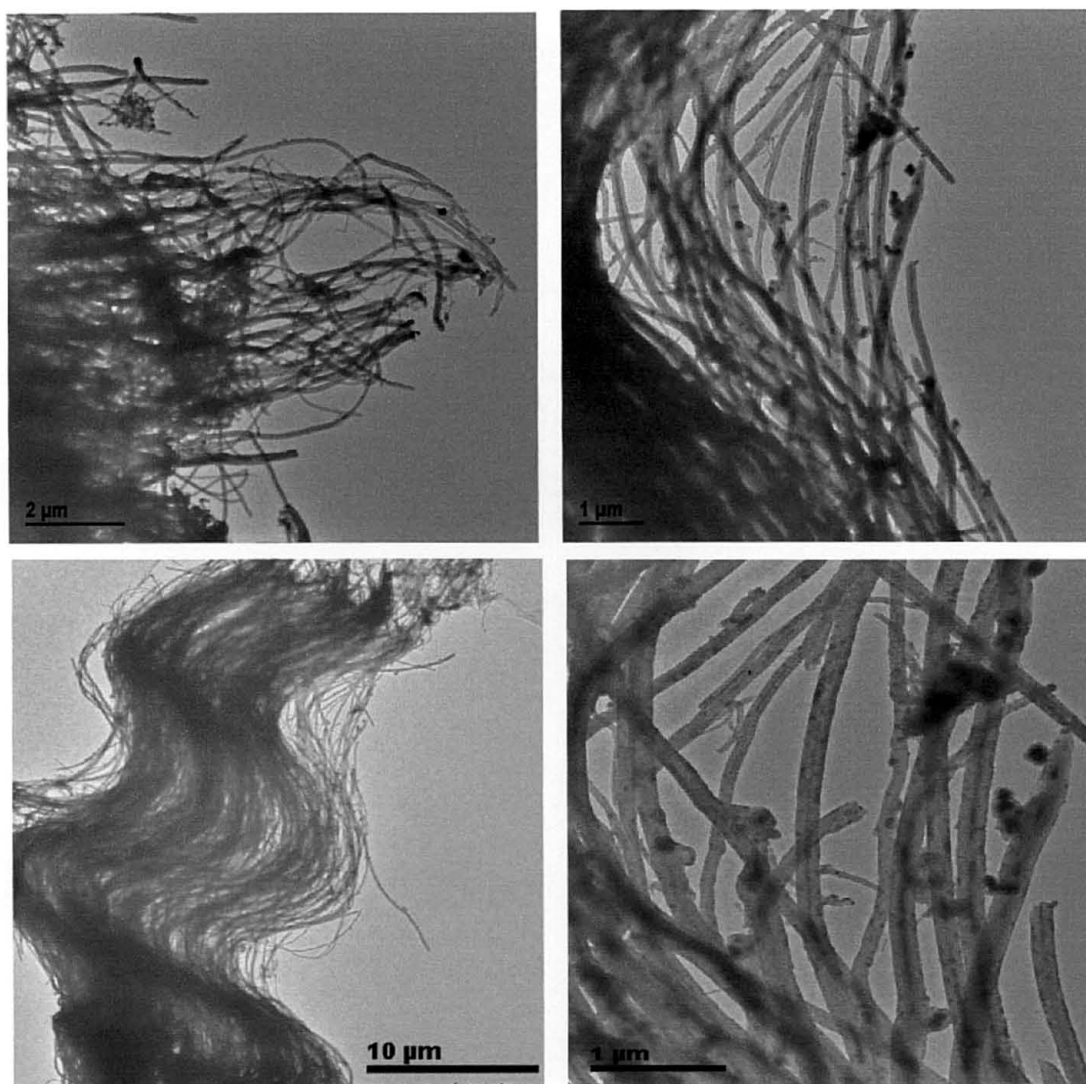


Figura 115: Imagens MET da amostra C-ox- $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ -benz-F2.

A Figura 116 mostra as imagens de MEV dos NTCs produzidos na amostra C-ox-Fc-benz-F2. Observa-se que os NTCs formados são extremamente alinhados, com comprimento de aproximadamente 100 μm. Vale salientar que esta é a amostra de melhor qualidade obtida para este conjunto de amostras, e apresenta um perfil muito parecido com o da amostra C-2-

900/900-F2 (Figura 83), formada nas mesmas condições, mas sobre o PVG sem o filme de óxido. Quando observamos as imagens da amostra C-ox-Fc-xil-F2 (Figura 117), notamos o mesmo efeito apresentado para as amostras produzidas utilizando este solvente (Figura 101), onde percebemos que os NTCs são formados em bandos, e sem alinhamento algum e em bandos com distribuição de diâmetro aparente bastante larga.

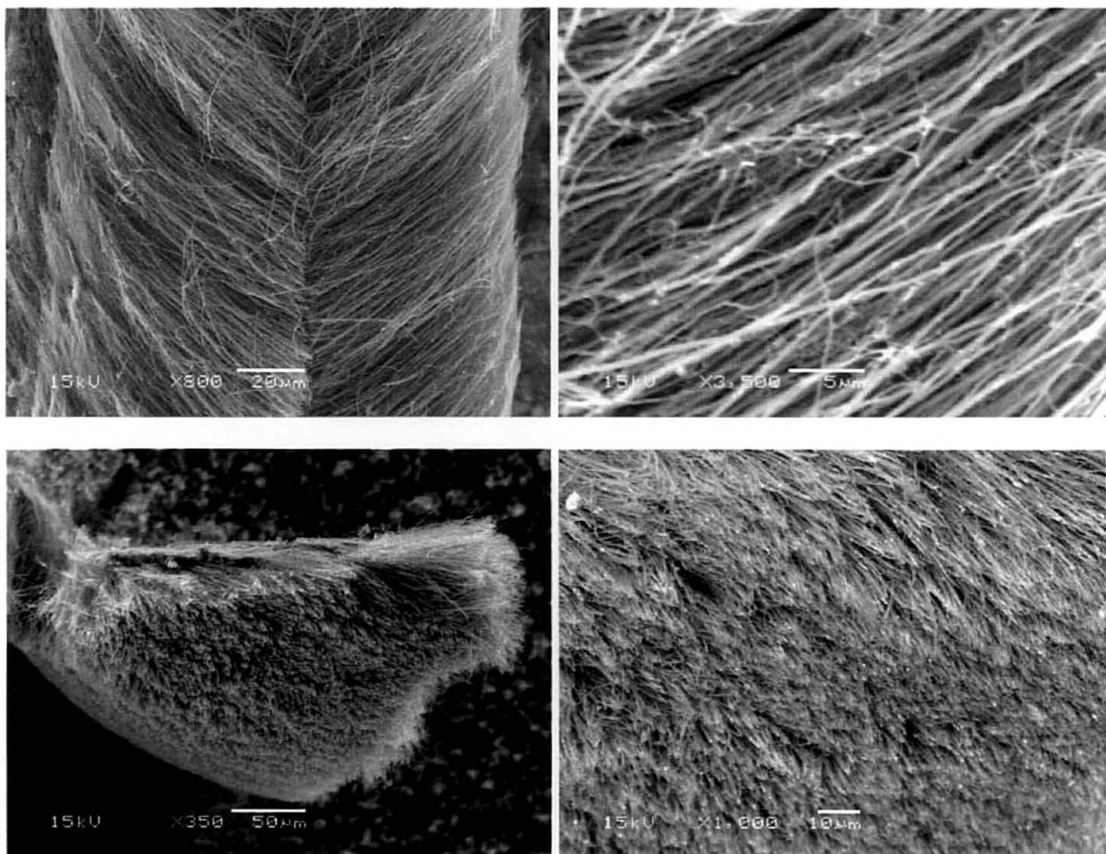


Figura 116: Imagens de MEV da amostra: C-ox-Fc-benz-F2.

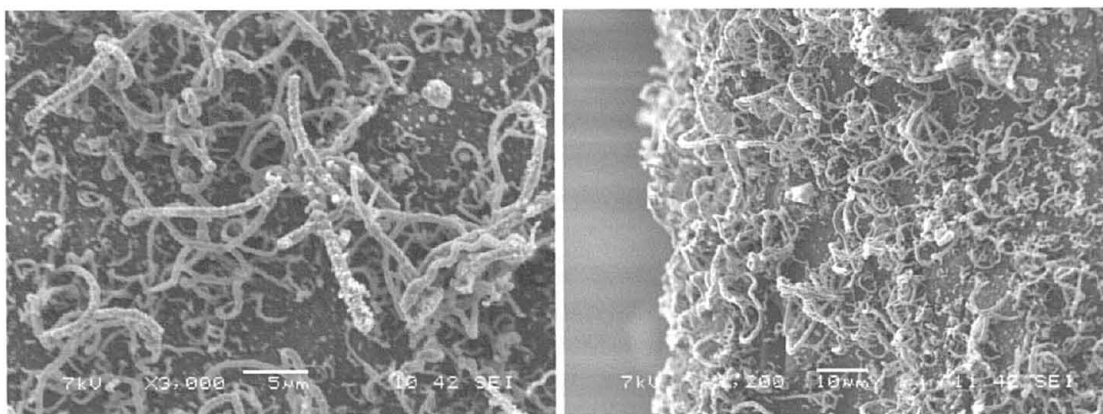


Figura 117: Imagens de MEV da amostra C-ox-Fc-xil-F2.

Para esta etapa do trabalho podemos concluir que o filme de Fe_2O_3 foi formado com êxito através do processo CVD em atmosfera ambiente, usando ferroceno como precursor e utilizando PVG como substrato. Quando da utilização destas amostras para o crescimento de NTCs, observou-se que este filme atuou como catalisador para a formação de nanotubos de carbono usando apenas benzeno ou soluções de ferroceno e de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ como precursores. Com relação à solução de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, os NTCs formados foram mais organizados e estruturalmente melhores que os formados somente pelo benzeno, o que confirma que a presença de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ tem influência nas características do material final formado, apesar de que na ausência do catalisador extra esta solução não é capaz de formar NTC. No que diz respeito à solução de ferroceno, a presença do filme de Fe_2O_3 como catalisador adicional não traz nenhuma vantagem, uma vez que os NTCs são obtidos com características similares às observadas nos NTCs obtidos sem o Fe_2O_3 .

4.10 Aplicações

Os nanotubos de carbono produzidos neste trabalho têm sido utilizados como componentes ativos para aplicações em alguns dispositivos. Alguns dos resultados mais expressivos obtidos nesta direção serão resumidamente citados nesta seção.

4.10.1 Dispositivos fotovoltaicos construídos a partir de misturas de nanotubos de carbono e polímeros conjugados. ^[208,209]

Este trabalho fez parte da dissertação de mestrado de Carla Canestraro, do DF-UFPR, ^[208] e envolveu o estudo da influência de nanotubos de carbono no desempenho de dispositivos fotodetectores orgânicos. Dispositivos fotovoltaicos foram fabricados com misturas do polímero conjugado Poli (3-hexil tiofeno) (P3HT) e os nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWNT) preenchidos com ferro e óxido de ferro produzidos nesta tese (amostra C-PVG-CVD 1).

Dispositivos fotovoltaicos convertem luz em sinal elétrico. Um dispositivo fotovoltaico orgânico utiliza basicamente um semicondutor orgânico (geralmente polímeros conjugados) como camada foto sensível, disposto entre dois materiais condutores (eletrodos), com diferentes valores de função trabalho. Um dos eletrodos deve ser (semi) transparente para permitir a entrada de luz no dispositivo. Sob incidência de luz na camada foto sensível, um elétron é promovido do nível de energia do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO), para o nível do orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO), pela absorção de um fóton. Assim, uma “falta de elétron” (ou buraco)

no nível HOMO, e o elétron do nível LUMO, formam um par de portadores de carga ligados pela atração de Coulomb, o éxciton.

Para que exista corrente elétrica, no entanto, é necessário que o éxciton seja dissociado na forma de cargas livres e estas cargas sejam coletadas pelos eletrodos. Este processo fornece a fotocorrente (geração da corrente elétrica pela absorção de luz).

Embora os polímeros conjugados apresentem altos coeficientes de absorção ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$), somente uma pequena fração da luz absorvida irá contribuir para a fotocorrente, basicamente nas regiões onde os éxcitons são criados e podem difundir até o eletrodo metálico. O tamanho desta região próxima à interface é dado pelo comprimento de difusão do éxciton e é chamada de *região ativa* do dispositivo.

O comportamento fotovoltaico dos dispositivos baseados em polímeros de uma camada não é muito eficiente, principalmente pelas limitações inerentes ao mecanismo de formação da fotocorrente e posterior transporte das cargas. É necessário “arrastar” os éxcitons gerados na camada polimérica até a interface polímero/metal, onde ocorre a dissociação e contribuição para a fotocorrente, já na forma de cargas livres. Seguindo este raciocínio, poder-se-ia aumentar a dissociação dos éxcitons dentro do polímero caso houvesse regiões dentro do material (interior da camada polimérica) que se comportassem como a interface polímero/metal.

Estas interfaces dentro da camada ativa podem ser criadas com o uso da mistura de dois materiais com uma diferença considerável no valor de eletroafinidade, formando uma rede de heterojunções. Neste caso, um material

comporta-se como doador de elétrons e o outro como aceitador, facilitando a dissociação dos éxcitons nas interfaces distribuídas através da camada ativa. Desta forma, os nanotubos de carbono são uma nova alternativa como materiais aceitadores de elétrons na construção de dispositivos fotovoltaicos com misturas de polímeros. A figura 118 mostra como a dissociação do éxciton e a coleta de cargas podem ser melhoradas utilizando uma mistura de dois materiais na camada ativa de um dispositivo fotovoltaico.

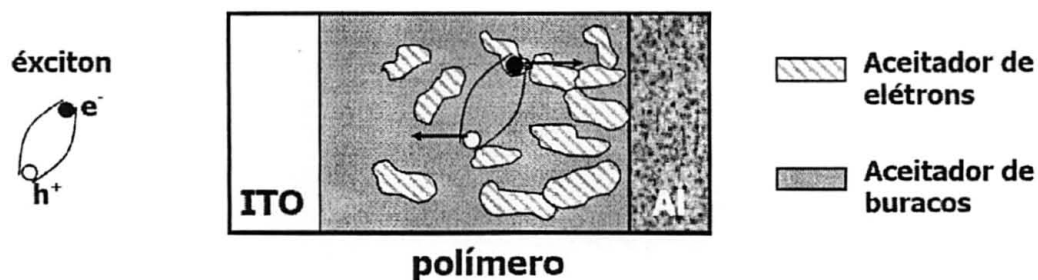


Figura 118: Seção transversal de um dispositivo fotovoltaico onde uma mistura de dois materiais com diferentes eletroafinidades compõe a camada ativa. A dissociação do éxciton ocorre nas interfaces entre os materiais, podendo melhorar a eficiência em fotocorrente.

Os dispositivos foram construídos na estrutura “sanduíche”, onde as camadas orgânicas foto-ativas são dispostas entre dois eletrodos, como mostrado na figura 119. O primeiro eletrodo atua como ânodo, responsável pela coleta de buracos, é depositado sobre um substrato de vidro e é composto por dois materiais: uma camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e uma fina camada de PEDOT-PSS. Estes materiais em filmes finos são transparentes e permitem a entrada de luz no dispositivo. O polímero P3HT ou misturas (P3HT/NTCs) atuam como camada foto-ativa. Quantidades de NTCs

de carbono foram pesadas relativamente à massa dos polímeros nas proporções de 1, 3, 5 e 10%. Os NTCs foram dispersos em solução de clorofórmio e deixados em ultra-som por aproximadamente 2 horas. Em cada solução contendo NTCs foi adicionada uma quantidade de polímero de maneira a atingir uma concentração de 5mg.mL^{-1} para as misturas. Os filmes das misturas foram depositados por *spin coating*.

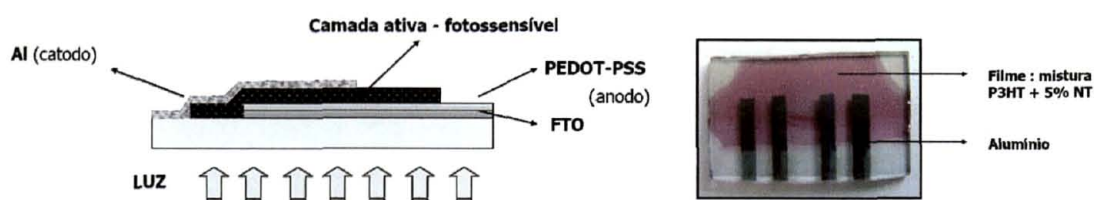


Figura 119: Esquerda: Estrutura sanduíche dos dispositivos. A camada foto sensível é disposta entre dois eletrodos. Direita: Fotografia de uma amostra FTO/PEDOT-PSS/mistura (P3HT +5% NTC)/Al.

Os resultados indicaram que a eficiência de foto conversão (eficiência quântica externa) mostrou-se altamente dependente da concentração de NTCs na mistura, assim como o comportamento elétrico dos dispositivos é fortemente alterado com a presença de NTCs na matriz de polímero. A eficiência quântica externa é a medida da resposta elétrica do dispositivo sob iluminação monocromática em vários comprimentos de onda, sem tensão aplicada, ou seja, é a medida da densidade de fotocorrente de curto circuito. Foi encontrada uma concentração ótima de NTCs que maximiza a fotocorrente, sendo esta cerca de 300% maior que a produzida pelo dispositivo sem a presença de nanotubos. A Figura 120 mostra a eficiência quântica externa dos dispositivos produzidos com diferentes quantidades de NTCs. A presença do óxido de ferro

dentro dos NTCs é importante na transferência de carga foto induzida, ou seja, na dissociação e posterior transporte de cargas aos eletrodos, de acordo com o observado na Figura 121 (onde o rendimento de dispositivos contendo NTCs da amostra C-PVG-CVD 1 é comparado com dispositivos similares produzidos com MWNT obtidos a partir do método do arco elétrico), o que dá um grande diferencial ao material produzido nesta tese. O desempenho do dispositivo fotovoltaico pode ser melhorado com alguns aspectos de engenharia, como a geometria de construção em uma estrutura bicamada.

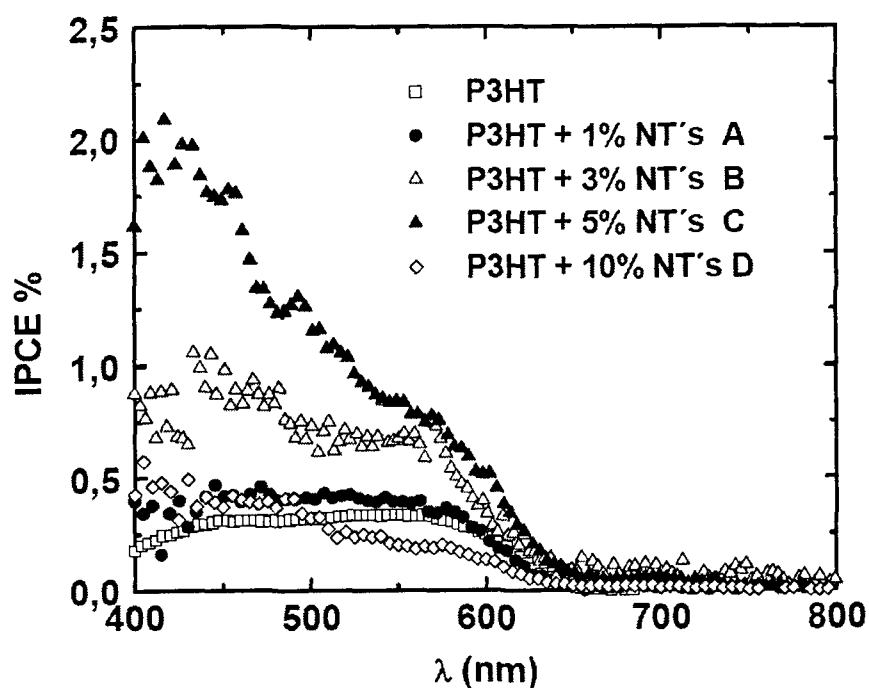


Figura 120: Eficiência quântica externa (IPCE%) medida a partir dos espectros dinâmicos dos dispositivos.

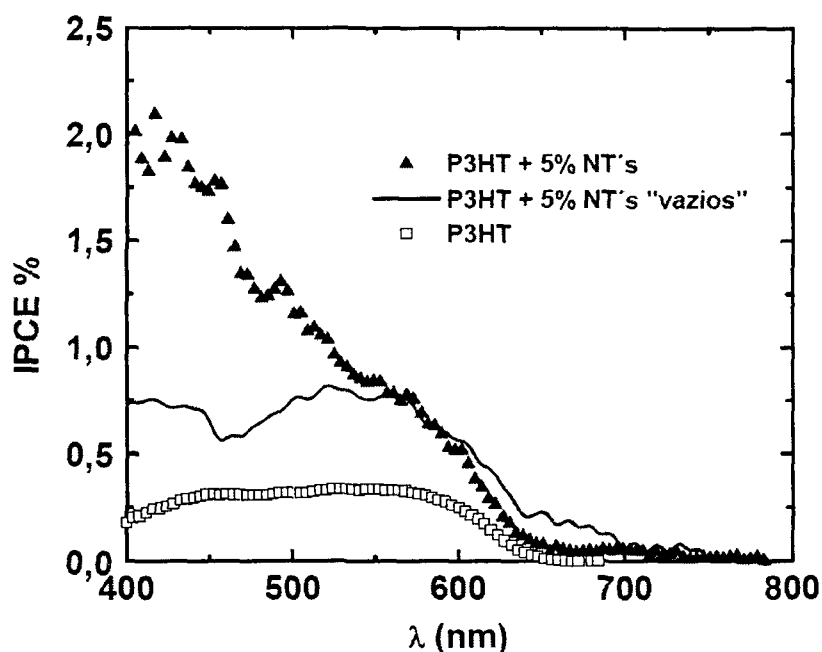


Figura 121: IPCE% para dispositivos feitos com NTCs vazios (linha cheia), para comparação, dispositivos somente com P3HT (quadrados abertos) e com NTCs preenchidos (triângulos fechados).

4.10.2 Dispositivos de memória e sensores de gases baseados em nanotubos de carbono^[210-212]

Este trabalho fez parte das dissertações de mestrado de Carlos Cava^[210] e de Ricardo Possagno^[211] ambos do DF-UFPR, e envolveu a construção de dispositivos de memória planares, unindo-se dois eletrodos metálicos com separação nanométrica por nanotubos de carbono (ou uma mistura de NTCs e o polímero P3HT). Todo o processo dos dispositivos é feito eletricamente. A representação esquemática para construção destes dispositivos encontra-se na Figura 122.

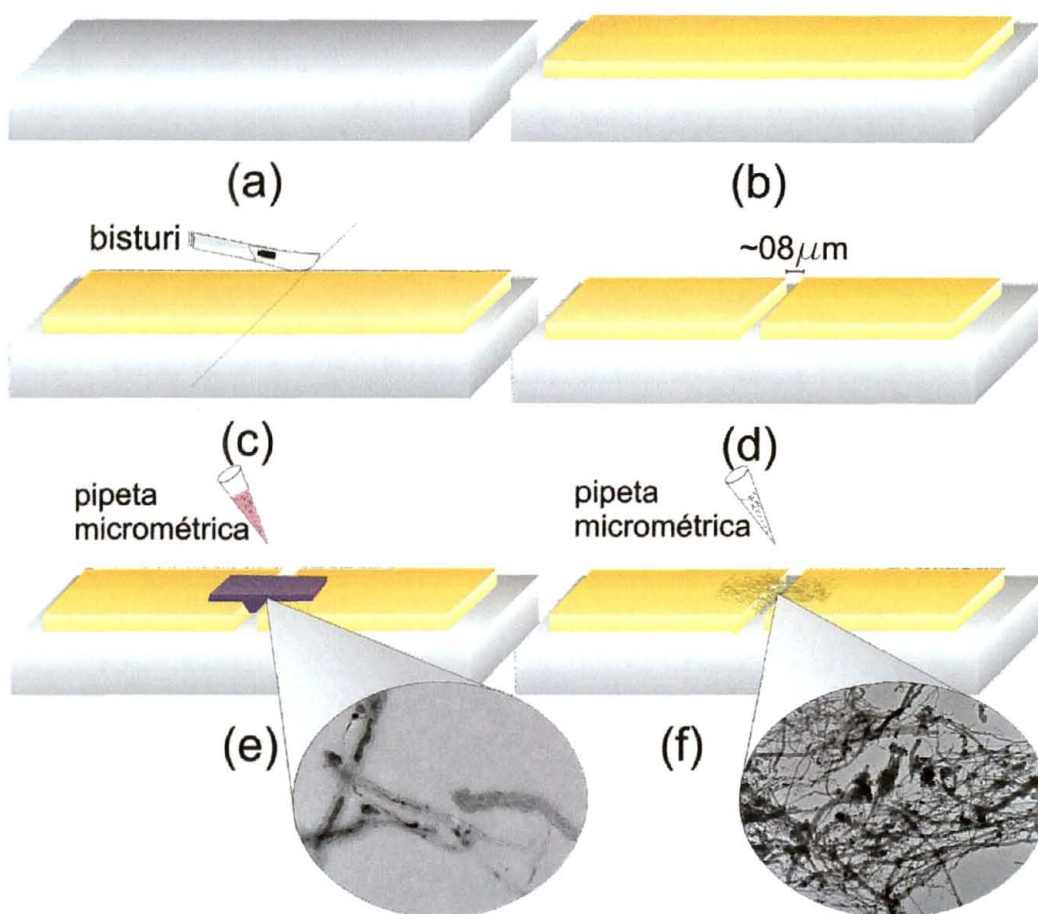


Figura 122: Representação esquemática da fabricação dos dispositivos: (a) apenas o substrato de vidro limpo; (b) o substrato com o contato metálico evaporado; (c) com o bisturi é feito um risco separando os contatos; (d) o tamanho típico da separação entre os contatos é de $08 \mu\text{m}$; (e) o composto polímero mais NTCs é depositado sobre a separação dos contatos; em destaque aparece a imagem feita por MET do composto; (f) também é possível depositar apenas NTCs dispersos em uma solução, em destaque a imagem de MET dos NTCs utilizados no trabalho.

A Figura 123-a mostra uma curva típica de JxV de um dispositivo formado somente pelo polímero P3HT, enquanto que na Figura 123-b observa-

se a mesma curva obtida para misturas P3HT/NTCs (amostra C-PVG-CVD 1). Nota-se que na ausência de NTCs, a curva é sempre a mesma, independente da voltagem inicial. Na amostra contendo NTCs, por outro lado, há um pico de corrente muito claro em $\sim 5V$, cuja intensidade é proporcional à voltagem inicial aplicada. Este fenômeno faz com que tal dispositivo possa ser utilizado como memória, onde todos os processos de gravação, leitura e desgravação podem ser realizados eletricamente.

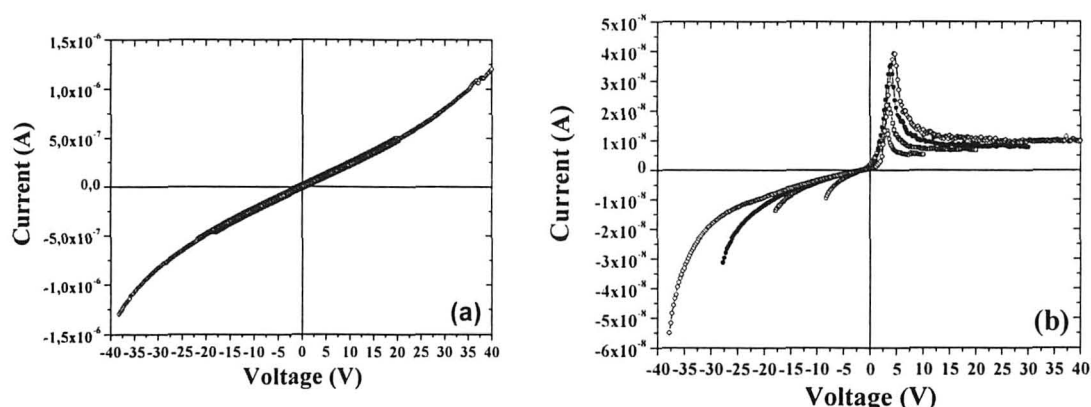


Figura 123: Curvas $I \times V$ de dispositivos construídos de acordo com a Figura 122. (a) camada ativa P3HT; (b) camada ativa mistura P3HT/NTCs.

Estudos recentes demonstraram que a resposta elétrica destes dispositivos é também sensível à atmosfera, o que tem conduzido trabalhos no sentido de sua utilização como sensores de gases.

5. Conclusões

Os estudos desenvolvidos durante a execução deste projeto permitem-nos concluir que a impregnação do ferroceno no PVG ocorre de maneira efetiva, e que este é oxidado ao cátion ferricínio ao ar e na presença dos grupamentos silanóis ácidos do PVG. A quantidade de ferroceno impregnada no PVG é de aproximadamente $1,8 \times 10^{-3}$ g de ferroceno/g de PVG, para um processo de impregnação de 2 horas, sendo que esta quantidade pode variar de acordo com as condições experimentais.

A oxidação do ferroceno é fundamental para a formação de carbono no processo de pirólise, uma vez que o cátion ferricínio fica fortemente ligado à estrutura do PVG, e sobretudo não sublima com o aumento da temperatura, mantendo-se no interior da estrutura porosa do vidro até que a temperatura de decomposição seja atingida. A não-oxidação do ferroceno nos poros do PVG leva à sublimação deste com o aumento da temperatura.

A pirólise das amostras de vidro impregnadas com ferroceno oxidado produziu nanocompósitos do tipo vidro sílica/carbono. A temperatura de pirólise afeta significativamente o tipo de carbono obtido, tendo sido detectados NTCs à temperatura de 1100 °C. O carbono formado nos nanocompósitos pode ser isolado através do tratamento com HF.

A pirólise ao ar das amostras de PVG incorporadas com ferroceno levou à formação de nanocompósitos homogêneos e transparentes do tipo vidro/ Fe_2O_3 . A quantidade de óxido obtida nestes nanocompósitos pode ser controlada através de várias etapas sucessivas de incorporação/pirólise.

A utilização de ferroceno ou uma mistura de ferroceno e $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ como precursores para NTCs em um processo CVD foi conduzida com êxito. Nas condições adotadas neste trabalho, utilizando-se temperaturas de pirólise de 900 °C e atmosfera de argônio comercial, nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram obtidos em grande quantidade, além de poliedros de grafite e estruturas tipo nanocébol. Os NTCs formados encapsulados por ferro metálico e alguns óxidos de ferro, como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 , sendo que a ocorrência destes óxidos foi justificada devido a traços de oxigênio presentes no argônio, bem como ao oxigênio inicialmente presente nos poros do PVG utilizado como substrato. De uma maneira geral, as amostras formadas a partir da pirólise do ferroceno puro são mais homogêneas que aquelas obtidas a partir da pirólise da mistura ferroceno/ $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, da mesma forma que as amostras depositadas sobre substratos de PVG têm maior homogeneidade que aquelas formadas sobre substratos de quartzo.

A presença de espécies magnéticas no interior dos NTCs permitiu a caracterização magnética das mesmas, possibilitando a detecção de uma transição típica do Fe_3O_4 estequiométrico, pela primeira vez em amostras formadas por NTCs. Este trabalho demonstrou também pela primeira vez um processo de preparação de NTCs encapsulados com óxidos de ferro em uma única etapa, ou seja, uma rota onde os NTCs já são preparados com as cavidades preenchidas por óxidos de ferro.

A aparelhagem de pirólise de *spray* totalmente desenvolvida neste trabalho mostrou-se eficiente para a produção de nanotubos de carbono a partir da pirólise de solução de ferroceno em benzeno. Diferentes amostras de NTCs de paredes múltiplas foram obtidas. As características destes NTCs são

fortemente afetadas pelos parâmetros adotados durante a síntese, como a posição do frasco gerador de aerossol em relação à entrada do forno, a temperatura e a posição em que os substratos estavam localizados no interior do forno, e o tipo de solvente utilizado.

Mantendo-se um fluxo constante ($0,50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) da solução de ferroceno com concentração de 2,5% em massa, por um período de 30 minutos, a melhor amostra foi formada na temperatura de 900°C em ambos os estágios do forno, sobre substratos de PVG localizados no Forno 2.

A posição em que os NTCs foram obtidos no forno reator tem forte influência na grafitização, homogeneidade e grau de alinhamento das amostras. Em geral, os filmes alinhados, bem grafitados e mais homogêneos de NTCs foram crescidos na posição do reator mais distante da entrada do forno (denominada de Forno 2), e as amostras pouco grafitizadas, não alinhadas e com maior quantidade de impurezas foram formadas no início do forno reator (denominada Forno 1). Acredita-se que a primeira região do forno reator atua como um “filtro” que permite o crescimento das melhores amostras no Forno 2.

A posição do frasco gerador de aerossol também atua de maneira efetiva na formação dos NTCs, sendo que a distância que formou os NTCs de melhor qualidade foi a de 2,0 cm da entrada do forno tubular.

Procedimento semelhante foi realizado utilizando-se soluções de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ como precursor para NTCs. Neste procedimento, entretanto, não foi observada a formação dos NTCs, mesmo variando-se a temperatura de pirólise, distância do frasco gerador de aerossol, solvente e posição dos substratos no interior do forno. Isto se deve provavelmente à baixa solubilidade

do $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, fazendo com que a quantidade de catalisador disponível não seja suficiente para nuclear a formação dos NTCs.

Filmes finos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foram produzidos com sucesso, a partir da pirólise de ferroceno em atmosfera ambiente. Este material se mostrou um bom catalisador para NTCs a partir de benzeno, ou solução de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ em benzeno.

Como consideração final, cabe ressaltar que este trabalho apresentou diferentes rotas para a produção de NTCs de paredes múltiplas, que são materiais altamente estratégicos, a partir de diferentes precursores organometálicos. Dentro das suas diferentes concepções, foram desenvolvidas rotas partindo de precursores sólidos (ferroceno incorporado ao PVG), líquidos (aerossóis formados pela solução de ferroceno em benzeno) e gasosos (ferroceno sublimado em processo CVD). As duas últimas rotas são capazes de produzir quantidades razoáveis de NTCs, com um alto controle no seu grau de alinhamento, e um controle razoável no grau de pureza, sendo que um controle fino nestas e em outras características certamente será alcançado pela continuidade do trabalho iniciado nesta tese.

6. Referências Bibliográficas

- 1) DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, D. C.; **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes**, San Diego: Academic Press, 1995.
- 2) WHITTAKER, A. G.; KINTNER, P. I.; **Carbon: Observations on the New Allotropic Form**, Science, v. 165, p. 589-591, 1969.
- 3) KROTO, H. W.; HEAT, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E.; **C-60: Bruminsterfullerene**, Nature, v. 318, p. 162-163, 1985.
- 4) KRATSCHMER, W.; LAMB, L. D.; FOSTIROPOULOS, K.; HUFFMAN, D. R.; **Solid C₆₀: a new form of carbon**, Nature, v. 347, p. 354-358, 1990.
- 5) IJIMA, S.; **Helical microtubules of graphitic carbon**, Nature, v. 354, p. 56-58, 1991.
- 6) HONG, A.; MARIWALA, K.; KANE, M. S.; FOLEY, H. C.; **Adsorbate Shape Selectivity: Separation of the HW134a Azeotrope over Carbogenic Molecular Sieve**, Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 34, p.992-996, 1995.
- 7) RODRIGUEZ R.F.; WALKER L.; **Reaction of glassy carbon with oxygen**, Carbon, v.13, p. 7-10, 1975.
- 8) RESENDE, M. C.; **Produção de carbono vítreo em escala de laboratório, a partir de resinas furfurílicas e fenólica**, v.1 tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, 1991.
- 9) IJIMA, S.; **Growth of carbon nanotubes**, Materials Science Engineering B, v.19, 172-80, 1993.

- 10) TERRONES, M.; **SCIENCE AND TECHNOLOGY OF THE TWENTY-FIRST CENTURY: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes**, Annual Review Materials Research, v. 33, p. 419-501, 2003
- 11) SAITO, R.; FUJITA, M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; **Electronic structure of chiral graphene tubules**, Applied Physics Letters, v. 60, p. 2204-2206, 1992.
- 12) SAITO, R.; FUJITA, M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; **Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀**, Physical Review B, v. 46, p.1804-1811, 1992.
- 13) PIMENTA, M. A.; MARUCCI, A.; BROWN, S. D. M.; MATHEWS, M. J.; RAO, A. M.; EKLUND, P. C.; SMALEY, R. E.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; **Resonant Raman effect in single-wall carbon nanotubes**, Journal of Materials Research, v.13, p. 2396-2404, 1998.
- 14) DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A.; **Unusual Properties And Structure Of Carbon Nanotubes**, Annual Review Materials. Research, v. 34, p. 247-78, 2004.
- 15) CHARLIER, J. C; ISSI J. P.; **Electronic structure and quantum transport in carbon nanotubes**, Applied Physics A, v, 67 p. 79-87, 1998.
- 16) EBBESEN, TW; AJAYAN, PM; HIURA, H; TANIGAKI, K; **Purification of nanotubes**, Nature 367, p. 519, 1994.
- 17) MACKAY, A.L.; TERRONES, H.; **Diamond from graphite**, Nature 352, p. 762, 1991.
- 18) IIJIMA, S.; ICHIHASHI, T.; ANDO, Y.; **Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth**, Nature, 356, p. 776-78, 1992.

- 19) DE HEER, W. A.; CHATELAIN, A.; UGARTE, D.; **A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source**, Science, v. 270, p. 1179-80, 1995.
- 20) DE HEER, W. A.; BASCA, W. S.; CHATELAIN, A.; GERFIN, T.; HUMPHREY, R.; **Aligned Carbon Nanotube Films: Production and Optical and Electronic Properties**, Science, v. 268, p. 845-847, 1995.
- 21) DAÍ, H.; WONG, E. W.; LIEBER, C. M.; **Probing Electrical Transport in Nanomaterials: Conductivity of Individual Carbon Nanotubes**, Science, v. 272, p. 523-526, 1996.
- 22) EBBESEN, T. W.; LEZEC, H. J.; HIURA, H.; BENNETT, J. W.; GHAEMI, H. F.; THIO, T.; **Electrical conductivity of individual carbon nanotubes**, Nature, v. 382, p. 54-56, 1996.
- 23) TERRONES, M.; TERRONES, G.; TERRONES, H.; **N-doping and coalescence of carbon nanotubes: synthesis and electronic properties**, Applied Physics A, v. 74, p.355-371, 2002.
- 24) TERRONES, M.; BANHART, F.; GROBERT, N.; CHARLIER, J. C.; TERRONES, H.; AJAYAN, P. M.; **Molecular Junctions by Joining Single-Walled Carbon Nanotubes**, Physical Review Letters, v. 89, p. 075505, 2002.
- 25) TREACY, M.; EBBESEN, T. W.; GIBSON, J. M.; **Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes**, Nature, v. 381, p. 678-680, 1996.
- 26) ZHU, Y.Q.; SEKINE, T.; KOBAYASHI, T.; TAKAZAWA, E.; TERRONES, M.; TERRONES, H.; **Collapsing carbon nanotubes and diamond formation under shock waves**, Chemical Physics Letters, v. 287, p. 689-693, 1998.

- 27) GAO, G. H.; CAGIN, T.; GODDARD, W. A.; **Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes**, Nanotechnology, v. 9, p. 184-91, 1998.
- 28) LI, F.; CHENG, H. M.; BAI, S.; SU, G.; DRESSELHAUS, M. S.; **Tensile strength of single walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes**, Applied Physics Letters, v. 20, p. 3161-3163, 2000.
- 29) RAO, A. M.; RICHTER, E.; BANDOW, S.; CHASE, B.; EKLUND, P. C.; **Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes**, Science, v. 275, p. 187-91, 1997.
- 30) JORIO, A.; PIMENTA, M. A.; SOUZA FILHO, A. G.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; **Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering**, New Journal of Physics, v. 5, p. 139-140, 2003.
- 31) PIMENTA, M. A.; MARUCCI, A.; EMPEDOCLES, S.; BAWENDI, M.; HANLON, E. B.; **Raman modes of metallic carbon nanotubes**, Physical Review B, v. 58, p.16016-19, 1998.
- 32) BROW, S. D. M.; JORIO, A.; CORIO, P.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; **Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes**, Physical Review B, v. 63, p.155414, 2001.
- 33) JORIO, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; SOUZA, M.; DANTAS, M. S. S.; **Polarized Raman Study of Single-Wall Semiconducting Carbon Nanotubes**, Physical Review Letters, v. 85, p. 2617-2620, 2000

- 34) JORIO, A.; PIMENTA, M. A.; SOUZA FILHO, A. G.; SAMSONIDZE, G. G.; SWAN, A. K.; **Resonance Raman Spectra of Carbon Nanotubes by Cross-Polarized Light**, Physical Review Letters, v. 90, p. 107403, 2003.
- 35) THOMSEN, C.; REICH, S.; **Double Resonant Raman Scattering in Graphite**, Physical Review Letters, v. 85, p. 5214, 2000.
- 36) JORIO, A.; SAITO, R.; HAFNER, J. H.; LIEBER, C. M.; HUNTER, M.; **Structural (n, m) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering** Physical Review Letters, v. 86, p. 1118-1121, 2001.
- 37) SAMSONIDZE, G. G.; SAITO, R.; JORIO, A.; PIMENTA, M. A.; SOUZA FILHO, A. G.; **The concept of cutting lines in carbon nanotube science**, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 3, p. 431-458, 2003.
- 38) SAMSONIDZE, G. G.; SAITO, R.; JORIO, A.; SOUZA FILHO, A. G.; GRUNEIS, A.; **Phonon Trigonal Warping Effect in Graphite and Carbon Nanotubes**, Physical Review Letters, v. 90, p. 027403, 2003.
- 39) DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A.; **Raman spectroscopy of carbon nanotubes** Physics Reports, v. 409, p. 47-99, 2005.
- 40) Barros Leite E.; **Propriedades das Espumas Gráficas e dos Nanotubos de Carbono**. Tese de Doutorado – Departamento de Física UFCE, setembro de 2006.
- 41) SOUZA FILHO, A. G.; JORIO, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; SAITO, R.; SWAN, A. K.; ÜNLÜ, M. S.; GOLDBERG, B. B.; HAFNER, J. H.; LIEBER, C. M.; PIMENTA, M. A.; **Effect of quantized electronic states on**

the dispersive Raman features in individual single walled carbon nanotubes, Physical Review B, v. 65, p. 035404, 2002.

42) EBBESEN, T. W.; AJAYAN, P. M.; **Large-scale synthesis of carbon nanotubes**, Nature, v. 358, p. 220-22, 1992.

43) IIJIMA, S.; ICHIHASHI, T.; **Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter**, Nature, v. 363, p. 603-605, 1993.

44) BETHUNE, D. S.; KIANG, C. H.; DE VRIES, M. S.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; **Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls**, Nature, v. 363, p. 605-606, 1993.

45) GUO, T.; NIKOLEAV, P.; RINZLER, A. G.; TMÁNEK, D.; COLBERT, D. T.; SMALLEY, R. E.; **Self-Assembly of Tubular Fullerenes**, Journal of Physical Chemistry, v. 99, p. 10694-10697, 1995

46) THESS, A.; LEE, R.; NOKOLAEV, P.; DAÍ, H.; PETIT, P.; **Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes**, Science, v. 273, p. 483-487, 1996.

47) QIN, L. C.; IIJIMA, S.; **Structure and formation of raft-like bundles of single-walled helical carbon nanotubes produced by laser evaporation** Chemical Physics Letters, v.269, p. 65-71, 1997.

48) MASER, W. K.; MUNOZ, E.; BENITO, A. M.; MARTINEZ, M. T.; DE LA FUENTE, G. F.; **Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method** Chemical Physics Letters, v. 292, p. 587-593, 1998.

49) MUNOZ, E.; MASER, W. K.; BENITO, A. M.; MARTINEZ, M. T.; DE LA FUENTE, G. F.; **Gas and pressure effects on the production of single-**

walled carbon nanotubes by laser ablation, Carbon, v. 38, p. 1445-1451, 2000.

50) DILLON, C.; PARILLA, P. A.; ALLEMAN, J. L.; PERKINS, J. D.; HEBEN, M. J.; **Controlling single-wall nanotube diameters with variation in laser pulse power** Chemical Physics Letters, v. 316, p. 13-18, 2000.

51) NIKOLAEV, P.; BRONIKOWSKI, M. J.; BRADLEY, R. K.; ROHMUND, F.; COLBERT, D. T.; SMITH, K. A.; SMALLEY, R. E.; **Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide** Chemical Physics Letters, v. 313, p. 91-97, 1999.

52) ENDO, M.; TAKEUCHI, K.; IGARASHI, S.; KOBORI, K.; SHIRAISHI, M.; KROTO, H. W.; **The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes**, Journal of Physical Chemistry Solids v. 54, p. 1841-1848, 1996.

53) LI, Y.; KIM, W.; ZHANG, Y.; ROLANDI, M.; WANG, D.; DAÍ, H.; **Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sizes**, Journal of Physical Chemistry B, v. 105, p. 11424-11431, 2001.

54) SATO, S.; KAWABATA, A.; NIHEI, M.; AWANO, Y.; **Growth of diameter-controlled carbon nanotubes using monodisperse nickel nanoparticles obtained with a differential mobility analyser**, Chemical Physics Letters, v. 382, p. 361-366, 2003.

55) DU, G.; FENG, S.; ZHAO, J.; SONG, C.; BAI, S.; ZHU, Z.; **Particle-Wire-Tube Mechanism for Carbon Nanotube Evolution**, Journal of the American Chemical Society, v. 128, p. 15405-15414, 2006.

- 56) LIU, X. Y.; HUANG, B. C.; COVILLE, N. J.; **The Fe(CO)₅ catalyzed pyrolysis of pentane: carbon nanotube and carbon nanoball formation**, Carbon, v. 40, p. 2791-99, 2002.
- 57) SEN, R.; GOVINDARAJ, A.; RAO, C. N. R.; **Metal-Filled and Hollow Carbon Nanotubes Obtained by the Decomposition of Metal-Containing Free Precursor Molecules**, Chemistry of Materials, v. 9, p. 2078-2081, 1997.
- 58) DAI, H. J.; RINZLER, A. G.; NIKOLAEV, P.; THESS, A.; COLBERT, D. T.; SMALLEY, R. E.; **Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide**, Chemical Physics Letters, v. 260, p. 471-475, 1996.
- 59) SATISHKUMAR, B. C.; GOVINDARAJ, A.; SEN, R.; RAO, C. N. R.; **Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures**, Chemical Physics Letters, v. 293, p. 47-52, 1998.
- 60) FLAHAUT, E.; GOVINDARAJ, A.; PEIGNEY, A.; LAURENT, C.; ROUSSET, A.; RAO, C. N. R.; **Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by the reduction of oxide solid solutions**, Chemical Physics Letters, v. 300, p. 236–242, 1999.
- 61) SU, M.; ZHENG, B.; LIU, J.; **A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity** Chemical Physics Letters, v. 322, p. 321–326, 2000.
- 62) LI, Q. W.; YAN, H.; CHENG, Y.; ZHANG, J.; LIU, Z. F.; **A scalable CVD synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes with porous MgO**

as support material, Journal of Materials Chemistry, v. 12, p.1179–1183, 2002.

63) COLOMER, J. F.; BENOIT, J. M.; STEPHAN, C.; LEFRANT, S.; VAN TENDELOO, G.; NAGY, J. B.; **Characterization of single-wall carbon nanotubes produced by CCVD method**, Chemical Physics Letters, v. 345, p. 11-17, 2001.

64) HAFNER, J. H.; CHEUNG, C. L.; LIEBER, C. M.; **Growth of nanotubes for probe microscopy tips**, Nature, v. 398, p. 761–62, 1999.

65) DUPUIS, A. C.; **The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes – a review**, Progress in Materials Science, v. 50, p. 929-961, 2005.

66) PAN, Z. W.; XIE, S. S.; CHANG, B. H.; SUN, L. F.; ZHOU, W. Y.; WANG, G.; **Direct growth of aligned open carbon nanotubes by chemical vapor deposition**, Chemical Physics Letters, v. 299, p. 97-102, 1999.

67) LEE, C. J.; PARK, J.; KANG, S. Y.; LEE, J. H.; **Growth and field electron emission of vertically aligned multilayered carbon nanotubes**, Chemical Physics Letters, v. 326, p. 175-180, 2000.

68) WIENECKE, M.; BUNESCU, M. C.; DEISTUNG, K.; FEDTKE, P.; BORCHARTD, E.; **MWCNT coatings obtained by thermal CVD using ethanol decomposition**, Carbon, v. 44, p. 718-723, 2006.

69) SINNOT, S. B.; ANDREWS, R.; QIAN, D.; RAO, A. M.; MAO, Z.; DICKEY, E. C.; DERBYSHIRE, F.; **Model of carbon nanotubes growth through chemical vapor deposition**, Chemical Physics Letters, v. 315, p. 25-30, 1999.

70) MOSHKALYOV, S. A.; MOREAU, A. L. D.; GUTTIÉRREZ, H. R.; COTTA, M. A.; SWART, J. W.; **Carbon nanotubes growth by chemical vapor**

deposition using thin film nickel catalyst, Materials Science & Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, v. 112, p. 147-153, 2004.

71) BONARD, J. C.; STORA, T.; SALVETAT, J. P.; MAIER, F.; STOCKLI, T.; **Purification and size-selection of carbon nanotubes**, Advanced Materials, v. 9, p.827-830, 1997.

72) DUESBERG, G. S.; BURGHARD, M.; MUSTER, J.; PHILIPP, G.; ROTH, S.; **Chromatographic size separation of single-wall carbon nanotubes**, Applied Physics A, v. 67, p. 117-119, 2004.

73) DUJARDIN, E.; EBBESEN, T. W.; KRISHANA, A.; TREACY, M. M. J.; **Purification of Single-Shell Nanotubes**, Advanced Materials, v. 10, p. 611-613, 1998.

74) COLOMER, J. F.; PIEDIGROSSO, P.; WILLEMS, I.; JOURNET, C.; BERNIER, C.; **Purification of catalytically produced multi-wall nanotubes**, Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions, v. 94, p.3753-3758, 1998.

75) HARUTYUNYAN, A. R.; PRADHAN, B. K.; CHANG, J. P.; CHEN, G. G.; EKLUND, P. C.; **Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Selective Microwave Heating of Catalyst Particles**, Journal of Physical Chemistry B, v. 106, p. 8671-75, 2002.

76) STRONG, K. L.; ANDERSON, D. P.; LAFDI, L.; KUHN, J. N.; **Purification process for single wall carbon nanotubes**, Carbon, v. 41, p. 1477-1488, 2003.

77) PORRO, S.; MUSSO, S.; VINANTE, M.; VANZETTI, L.; ANDERLE, M.; TROTTA, F.; TAGLIAFERRO, A.; **Purification of carbon nanotubes grown by thermal CVD**, Physica E, article in press.

- 78) DE VITA, A.; CHARLIER, J. C.; BLASÉ, X.; CAR, R.; **Electronic structure at carbon nanotube tips**, Applied Physics A, v. 68, p. 283–86, 1999.
- 79) BONARD, J. M.; STOCKLI, T.; MAIER, F.; DE HEER, W. A.; CHATELAIN, A.; **Field-Emission-Induced Luminescence from Carbon Nanotubes**, Physical Review Letters, v. 81, p. 1441–1444, 1998.
- 80) RINZLER, A.; HAFNER, J. H.; NIKOLAEV, P.; LOU, L.; KIM, S. G.; **Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire**, Science, v. 269, p. 1550–1553, 1995.
- 81) SAITO, Y.; HAMAGUCHI, K.; HATA, K.; UCHIDA, K.; TASAKA, Y.; **Conical beams from open nanotubes**, Nature, v. 389, p. 554–55, 1997.
- 82) SAITO, Y.; UEMURA, S.; HAMAGUCHI, K.; **Cathode Ray Tube Lighting Elements with Carbon Nanotube Field Emitters**, Japanese Journal of Applied Physics, v. 37, p. L346–348, 1998.
- 83) BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; DE HEER, W. A.; **Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications**, Science, v. 297, p. 787–792, 2002.
- 84) SUGIE, H.; TANEMURA, M.; FILIP, V.; IWATA, K.; TAKAHASHI, K.; OKUYAMA, F.; **Carbon nanotubes as electron source in an x-ray tube**, Applied Physics Letters, v. 78, p. 2578–2580, 2001.
- 85) YUE, G. Z.; QIU, Q.; GAO, B.; CHENG, Y.; ZHANG, J.; **Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging x-ray radiation using a carbon-nanotube-based field-emission cathode**, Applied Physics Letters, v. 81, p.355–357, 2002.

- 86) LEE, N. S.; CHUNG, D. S.; HAN, I. T.; KANG, J. H.; CHOI, Y. S.; **Application of carbon nanotubes to field emission displays**, Diamond Related Materials, v. 10, p. 265–270, 2001.
- 87) LEE, Y. H.; LIM, S. C.; NA, K. H.; KIM, W. S.; JEONG, H. J.; **Applications of Carbon Nanotubes to Electron Emitters**, New Diamond Frontier Carbon Technology, v. 12, p. 181–207, 2002.
- 88) ENDO, M.; KIM, C.; NISHIMURA, K.; FUJINO, T.; MIYASHITA, K.; **Recent development of carbon materials for Li ion batteries**, Carbon, v. 38, p. 183–197, 2000.
- 89) CHARLIER, J. C.; TERRONES, M.; BAXENDALE, M.; MEUNIER, V.; ZACHARIA, T.; **Enhanced Electron Field Emission in B-doped Carbon Nanotubes**, NanoLetters, v. 2, p. 1191–1195, 2002.
- 90) NIU, C.; SICHEL, E. K.; HOCH, R.; MOY, D.; TENNENT, H.; **High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes**, Applied Physics Letters, v. 70, p. 1480 – 1482, 1997.
- 91) MA, R. Z.; LIANG, J.; WEI, B. Q.; ZHANG, B.; XU, C. L.; WU, D. H.; **Study of electrochemical capacitors utilizing carbon nanotube electrodes**, Journal of Power Sources, v. 84, p. 126–129, 1999.
- 92) FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F.; **Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons**, Carbon, v. 40, p. 1775–1787, 2002.
- 93) JUREWICZ, K.; DELPEUX, S.; BERTAGNA, V.; BÉGUIN, F.; FRACKOWIAK, E.; **Supercapacitors from nanotubes/polypyrrole composites**, Chemical Physics Letters, v. 347, p. 36–40, 2001.

- 94) WONG, S. S.; JOSELEVICH, E.; WOOLLEY, A. T.; CHEUNG, C. L.; LIEBER, C. M.; **Covalently functionalized nanotubes as nanometre- sized probes in chemistry and biology**, *Nature*, v. 394, p. 52–55, 1998.
- 95) KONG, J.; FRANKLIN, N. R.; ZHOU, C. W.; CHAPLINE, M. G.; PENG, S.; **Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors**, *Science*, v. 287, p. 622–25, 2000.
- 96) DOHERTY III, W. J.; ARMSTRONG, N. R.; SAAVEDRA S. S.; **Conducting polymer growth in porous sol-gel thin films: Formation of nanoelectrode arrays and mediated electron transfer to sequestered macromolecules**, *Chemistry of Materials*, v.17, p. 3652-3660, 2005.
- 97) VARGHESE, O. K.; KICHAMBRE, P. D.; GONG, D.; ONG, K. G.; DICKEY, E. C.; GRIMES, C. A.; **Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes**, *Sensors Actuators B*, v. 81, p. 32–41, 2001.
- 98) CHOPRA, S.; PHAM, A.; GAILLARD, J.; PARKER, A.; RAO, A. M.; **Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia**, *Applied Physics Letters*, v. 80, p. 4632–4634, 2002.
- 99) BANHART, F.; GROBERT, N.; TERRONES, M.; CHARLIER, J. C.; AJAYAN, P. M.; **Molecular Junctions by Joining Single-Walled Carbon Nanotubes**, *Physical Review Letters*, v. 89, p.075505, 2002.
- 100) DILLON, A. C.; JONES, K. M.; BEKKEDAH, T. A.; KIANG, C. H.; BETHUNE, D. S.; HEBEN, M. J.; **Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes**, *Nature*, v. 386, p.377–379, 1997.
- 101) LIU, C.; FAN, Y. Y.; LIU, M.; CONG, H. T.; CHENG, H. M.; DRESSELHAUS, M. S.; **Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature**, *Science*, v. 286, p.1127–1129, 1999.

- 102) GADD, G. E.; BLACKFORD, M.; WEBB, N.; EVANS, P. J.; **The World's Smallest Gas Cylinders?**, Science, v. 277, p.933–936, 1997.
- 103) TERRONES, M.; KAMALAKARAN, SEEGER, T.; RUHLE, M.; **Novel nanoscale gas containers: encapsulation of N₂ in CN x nanotubes**, Chemical Communications, v. 23:, p. 2335–36, 2000.
- 104) TRASOBARES, S.; STEPHAN, O.; COLLIEX, C.; HUG, G.; HSU, W. K.; **Electron beam puncturing of carbon nanotube containers for release of stored N₂ gas**, The European Physical Journal B-Condensed Matter, v.22, p.117-122, 2001.
- 105) CHAMBERS, A.; PARK, C.; BAKER, R. T. K. ; RODRIGUEZ, N. M.; **Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers**, Journal of Physical Chemistry B, v.102, p. 4253-4256,1998.
- 106) CHEN, P.; WU, X.; LIN, J.; TAN, K. L.; **High H₂ Uptake by Alkali-Doped Carbon Nanotubes Under Ambient Pressure and Moderate Temperatures** Science, v. 285, p.91–93, 1999.
- 107) HIRSCHER, M.; BECHER, M.; HALUSKA, M.; QUINTEL, A.; SKAKALOVA, V.; **Hydrogen storage in carbon nanostructures** Journal of Alloys and Compounds, v. 330, p.654–658,2002.
- 108) MEREGALLI, V.; PARRINELLO, M.; **Review of theoretical calculations of hydrogen storage in carbon-based materials**, Applied Physics A, v. 72, p.143–146, 2001.
- 109) LEE, S. M.; NA, K. H.; LEE, Y. H.; SEIFERT, G.; FRAUENHEIM, T.; **A Hydrogen Storage Mechanism in Single-Walled Carbon Nanotubes**, Journal of the American Chemical Society, v.123, p. 5059–5063, 2001.

- 110) DAI, H. J.; HAFNER, J. H.; RINZLER, A. G.; COLBERT, D. T.; SMALLEY, R. E.; **Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy**, Nature, v. 384, p.147– 150, 1996.
- 111) KIM, P.; LIEBER, C. M.; **Nanotube Nanotweezers**, Science, v. 286, p. 2148-2150, 1999.
- 112) SANDER, S. J.; VERSCHUEREN, R. M.; DEKKER, C.; **Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube**, Nature, v. 393, p. 49-51, 1998.
- 113) DERYCKE, V.; MARTEL, R.; APPENZELLER, J.; AVOURIS, P.; **Carbon Nanotube Inter- and Intramolecular Logic Gates**, NanoLetters, v. 1, p. 453 – 56, 2001.
- 114) TROJANOWICZ, M.; **Analytical applications of carbon nanotubes: a review**, Trends in Analytical Chemistry, v. 25, p. 480-489, 2006.
- 115) RUBIANES, M. D.; RIVAS, G. A.; **Carbon nanotubes paste electrode** Electrochemistry Communication, v. 5, p. 689-694, 2003.
- 116) TROJANOWICZ, M.; MULCHANDANI, A.; MASCINI, M.; **Carbon Nanotubes Modified Screen Printed Electrodes for Chemical Sensors and Biosensors**, Analytical Letters, v. 37 p. 3185-3204, 2004
- 117) DEO, R. P.; WANG, J.; BLOCK, I.; MULCHANDANI, A.; JOSHI, K. A.; TROJANOWICZ, M.; **Determination of organophosphate pesticides at a carbon nanotube/organophosphorous hydrolase electrochemical biosensor**, Analitica Chimica Acta, v. 530, p. 185-189, 2005.
- 118) LI, W. Z.; XIE, S. S.; QIAN, L. X.; CHANG, B. H.; ZOU, B. S.; ZHOU, W. Y.; ZHAO, R. A.; WANG, G.; **Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes**, Science, v. 274, p. 1701-1703, 1996.

- 119) LEE, J. D.; **Concise Inorganic Chemistry**, 4^a Edition Chapman & Hall p. 338, 1991.
- 120) SONH, Y. S.; HENDRICKSON, N.; GRAY, H. B.; **Eletrocnic Structure of Metallocenes**, Journal of the American Chemical Society, v. 93, p. 3603-3612, 1971.
- 121) HASHIMOTO, S.; HAGIRI, M.; BARZYKIN, A. V.; **Triplet-Triplet Energy Transfer as a Tool for Probing Molecular Diffusivity within Zeolites**, Journal of Physical Chemistry B, v. 106, p. 804, 2002.
- 122) OVERWEG, A. R.; KOLLER, H.; DE HAAN, J. W.; VAN DE VEN, L. J. M.; VAN DER KRAAN, A. M.; VAN SANTEN, R. A.; **Ferrocene and Dicarbonylcyclopentadienylcobalt in Faujasite-Type Zeolites: A Study of Molecular Motion**, Journal of Physical Chemistry B, v. 103, p. 4298, 1999.
- 123) KEMNER, E.; OVERWEG, A. R.; VAN EIJCK, L.; FITCH, A. N.; SUARD, E.; DE SCHEPPER, I. M.; KEARLEY, G. J.; **Localization of ferrocene in NaY zeolite by powder x-ray and neutron diffraction**, Journal of Chemical Physics, v.116, p. 10838-10845, 2002.
- 124) OZIN, G. A.; GODBER, J.; **Intrazeolite metallocenes: chemistry, spectroscopy, and dynamics** Journal of Physical Chemistry ,v. 93, p.878-893, 1989.
- 125) SUIB, S. L.; MACMAHON, K. C.; PSARAS, D.; STUCKY, G. D., DIYER, F. G., **Intrazeolite Chemistry ACS Symposium 218**; American Chemical Society: Washington, DC, p 301, 1986.
- 126) DUTTA, P. K.; THOMSON, M. A. **The oxidation of ferrocene to ferricenium ion in zeolite Y: a resonance raman study**, Chemical Physics Letters, v.131, p. 435, 1986.

- 127) LI, Z.; MALLOUK, T. E.; **Vectorial electron transport at ion-exchanged zeolite-Y-modified electrodes**, Journal of Physical Chemistry, v. 91, p. 643-648, 1987.
- 128) FORROW, N. J.; BAYLIFF, S. W.; **A commercial whole blood glucose biosensor with a low sensitivity to hematocrit based on an impregnated porous carbon electrode**, Biosensors and Bioelectronics, v. 21, p.581-587, 2005.
- 129) SEN, R.; GOVINDARAJ, A.; RAO, C. N. R.; **Carbon nanotubes by the metallocene route**, Chemical Physics Letters, v. 267, p. 276-280, 1997.
- 130) WEI, Q.; **Aligned CN_x nanotubes by pyrolysis of ferrocene/C₆₀ under NH₃ atmosphere**, Applied Physics Letters, v. 77, p. 1807-1809, 2000.
- 131) MATSUMOTO, M.; HASHIMOTO, T.; MURATA, K.; **Yields and characteristics of carbon whiskers formed by pyrolysis of various hydrocarbons in gas phase**, Journal of Chemical Engineering of Japan, v. 25, p. 450-453, 1992.
- 132) SATISHKUMAR, B. C.; GOVINDARAJ, A.; RAO, C. N. R.; **Bundles of aligned carbon nanotubes obtained by the pyrolysis of ferrocene-hydrocarbon mixtures: role of the metal nanoparticles produced in situ**, Chemical Physics Letters, v. 307, p. 158, 1999.
- 133) OBERLIN, A.; ENDO, M.; KOYAMA, T.; **Filamentous growth of carbon through benzene decomposition** Journal of Crystal Growth, v. 32, p. 335-349, 1976.

- 134) CHENG, H. M.; LI, F.; SU, G.; PAN, H. Y.; HE, L. L.; **Large scale and low cost synthesis of single walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis**, Applied Physics Letters, v. 72, p. 3283-84, 1998.
- 135) ZHU, H. W.; XU, C. L.; WU, D. H.; WEI, B. Q.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M.; **Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands**, Science, v. 296, p. 884-886, 2002.
- 136) LI, X.; CAO, A.; JUNG, Y. J.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M.; **Bottom-up growth of carbon nanotube multilayers: Unprecedented growth**, Nanoletters v. 5, p. 1887-2000, 2005.
- 137) TERRONES, M.; TERRONES, H.; **Efficient route to large arrays of CN_x nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures**, Applied Physics Letters, v. 75, p. 3932-3934, 1999.
- 138) CHENG, H. M.; SUN, X.; LI, F.; BROWN, S. D. M.; PIMENTA, M. A.; MARUCCI, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; **Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons**, Chemical Physics Letters, v. 289, p. 602, 1998.
- 139) ANDREWS, R.; JACQUES, D.; RAO, A. M.; DERBYSHIRE, F.; QIAN, D.; FAN, X.; DICKEY, E. C.; **Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization**, Chemical Physics Letters, v.303, p. 467, 1999.
- 140) RAO, A. M.; JORIO, A.; PIMENTA, M. A.; DANTAS, M. S. S.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; SAITO, R.; **Polarized Raman Study of Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes**, Physical Review Letters, v. 84, p. 1820, 2000.

- 141) GAVAN, D. H.; AGUILAR-ELGUEZABAL, A.; ALONSO, G.; **High resolution tem studies of carbon nanotubes produced by spray pyrolysis**, Optical Materials, v.29,p. 140-143, 2006.
- 142) BARREIRO, A.; HAMPEL, S.; RÜMMELI, M. H.; KRAMBERGER, C.; GRÜNEIS, A.; BIEDERMANN, K.; LEONHARDT, A.; GEMMING, T.; BÜCHNER, B.; BACHTOLD, A.; PICHLER, T.; **Decomposition of Ferrocene as a Method for Production of Single-Walled Carbon Nanotubes without Additional Carbon Sources**, Journal of Physical Chemistry B, v. 110, p. 20973-20977, 2006.
- 143) AGUILAR-ELGUÉZABAL, A.; ANTÚNES, W.; ALONSO, G.; PARAGUAY DELGADO, F.; ESPINOSA, F.; MIKI-YOSHIDA, M.; **Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth**, Diamond and Related Materials, v. 15, p. 1329-1335, 2006.
- 144) GEHR, R. J.; BOYD, R. W.. **Optical Properties of Nanostructured Optical Materials**, Chemistry of Materials, v.8, p. 1807-1819, 1996.
- 145) MARTIN, C. R.; **Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach**, Science, v. 266, p. 1961-1966, 1994.
- 146) MAIA, D. J.; ZARBIN, A. J. G.; ALVES, O. L.; DE PAOLI, M. A.; **Glass-encapsulated molecular wires: A polypyrrole/porous glass composite**, Advanced. Materials, v. 7, p. 792 – 794, 1995.
- 147) ZARBIN, A. J. G.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; **New polyaniline/porous glass composite**, Synthetic Metals, v. 84, p. 107-108, 1997.

- 148) MAIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O.L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S.; **Conductive polymer synthesis in solid host matrices**, Química Nova, v. 23, p. 204-215, 2000.
- 149) **CORNING GLASS WORK**; Materials Engineering, v.90, p. 92, 1979.
- 150) OLIVEIRA, M. M.; **Obtenção de Nanocompósitos de óxidos semicondutores inseridos em Vidros Porosos Vycor via decomposição de precursores metalorgânicos**, Dissertação de Mestrado Instituto de Química Unicamp, Campinas, 2000.
- 151) ELMER, T. H.; CHAPMAN, I. D.; NORDBERG, M. E.; **Changes in length and infrared transmittance during thermal dehydration of porous glass at temperatures up to 1200 °**, Journal of Physical Chemistry, v. 66, p. 1517-1521, 1962.
- 152) (a) ZARBIN, A. J. G.; **Novos Nanocompósitos Obtidos pelas Interações de Compostos Organometálicos e Polímeros Condutores com Vidros Porosos**, Tese de Doutorado, IQ Unicamp, 1997; (b) ZARBIN, A.J. G.; PAOLI, M. A. D.; ALVES, O.L.; **Nanocomposites glass/conductive polymers**, Synthetic Metals, v. 99, p. 227-235, 1999;
- 153) NOVAK, T. J.; MACKAY, R. A.; **Vycor porous glass (Thirsty Glass) as a reaction medium for optical wave guide based chemical vapor detectors**, Spectroscopy Letters, v. 21, p. 127-145, 1988.
- 154) ZARBIN, A. J. G.; VARGAS, M. D.; ALVES, O. L.; **Thermal Decomposition Of [M₃(CO)₁₂] (M = Ru, Os) Physisorbed Onto Porous Vycor Glass: A Route To A Glass/RuO₂ Nanocomposite**, Journal of Materials Chemistry, v. 9, p. 519-524, 1999.

- 155) CAIUT, J. M. A.; NAKAGAKI, S.; FRIEDERMANN, G. R.; DRESCHER, S. M.; ZARBIN, A. J. G.; **Nickel (II) and Manganese (III) Tetraazaannulenes complexes encapsulated in porous Vycor glass (PVG): Investigation of catalytic activity**, Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, v. 222, p. 213-222, 2004.
- 156) NAKAGAKI, S.; RAMOS, A. R.; BENEDITO, F. L.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; ZARBIN, A. J. G.; **Imobilization of iron porphyrins into porous vycor glass: Characterization and study of catalytic activity**, Journal of Chemical Catalysis. A, Chemical, v. 185, p. 203-210, 2002.
- 157) ZARBIN, A. J. G.; ZARBIN, P. H. G.; TIBONI, A.; **Utilização de vidros porosos como armazenadores e liberadores de feromônios de inseto visando o controle de pragas na agricultura**, Patente Brasileira PI 0306234-1, 2003.
- 158) ZARBIN, A. J. G.; BERTHOLDO, R.; OLIVEIRA, M. A. F. C.; **Preparation, characterization and pyrolysis of poly(furfuryl alcohol)/porous silica glass nanocomposites: novel route to carbon template**, Carbon, v. 40, p. 2413-2422, 2002.
- 159) LI, W. Z.; XIE, S. S.; QIAN, L. X.; CHANG, B. H.; ZOU, B. S.; ZHOU, W. Y.; ZHAO, R. A.; WANG, G.; **Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes**, Science, v. 274, p. 1701-1703, 1996.
- 160) STRALEY, C.; MATTESON, A.; FENG, S.; SCHWARTZ, L. M.; KENYON, W. E.; BANAVAR, J. R.; **Magnetic resonance, digital image analysis, and permeability of porous media**, Applied Physics Letters, v. 51, p. 1146-1148, 1987.

- 161) OKUBO, T.; INOUE, H.; **Surface diffusion on modified surface of porous glass**, Journal of Chemical Engineering Japan, v. 20, p. 590-597, 1987.
- 162) AOI, N.; MATSUBAYASHI, G. E.; TANAKA, T.; **Electron-transfer reactions of copper(II) complexes containing trioether sulfur and pyridyl nitrogen donors with ferrocene and 1,1'-dimethylferrocene**, Polyedron, v. 6, p. 943-946, 1987.
- 163) TODA, Y.; ISHIMARU, S.; IKEDA, R.; MITANI, T.; KITAO, S.; SETO, M. ; **Oxidation of Ferrocene Molecules Adsorbed in MCM-41**, Journal of Physical Chemistry Solids, v. 65, p. 471-473, 2004.
- 164) SCHWERDTFEGGER, P.; SÖHNEL, T.; PERNPÖNTNER, M.; LAERDAHL, J.K.; WAGNER, F.F.; **Comparison of *ab initio* and density functional calculations of electric field gradients: The ^{57}Fe nuclear quadrupole moment from Mössbauer data**, Journal of Chemical Physics, v. 115, p. 5913-5924, 2001.
- 165) WERTHEIM, G.K.; HERBER, R.H.; **Fe^{57} Mössbauer Effect in Ferrocene Derivatives**, Journal of Chemical Physics, v. 38, p. 2106-2111, 1963.
- 166) http://lges.igmm.unicamp.br/images/vivencia_lges_monografias_italo_exafs.pdf acessado em 13/02/2007
- 167) SAYERS. D. E.; STERN, E. A.; LYTLE, F. W.; **New Determination of Amorphous Germanium Structure Using X-Ray Absorption Spectroscopy**, Brazilian American Physical Society V. 16, p. 302, 1971.
- 168) SAYERS. D. E.; STERN, E. A.; LYTLE, F. W.; **New Technique For Investigating Noncrystalline Structures, Fourier Analysis of Extended X-Ray –Absorption Fine Structure**, Physical Review Letters, v. 27, p. 1204, 1971.

- 169) HAYES, T. M.; BOYCE, J. B.; **Extended X-Ray Absorption Fine – Structure Spectroscopy**, Solid State Physics, v. 37, p. 173, 1982.
- 170) WONG, J.; **Extended X-Ray absorption Fine-Structure – A Modern Structural Tool in Materials Science**, Material Science Engineering, v. 80, p. 107, 1986.
- 171) 25) RUIZ-LOPEZ, M. F.; LOOS, M.; GOULON, J.; BENFATTO, M.; NATOLI, C. R.; **Reinvestigation of the EXAFS and xanes spectra of ferrocene and nickelocene in the framework of the multiple scattering theory** Chemical Physics, v. 121, p. 419-437, 1998.
- 172) WONG, S. T.; LEE, J. F.; CHENG, S.; MOU, C. Y.; **In-situ study of MCM-41-supported iron oxide catalysts by XANES and EXAFS**, Applied Catalysis A: General, v. 198, p. 115-126, 2000.
- 173) CHERNOV, V. A.; NIKITENKO, S. G.; DANILENKO, A. M.; **EXAFS study of ferrocene intercalated in fluorographite**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, v. 359, p. 248-249, 1995.
- 174) LEVITZ, P.; EHRET, G.; SINHA, S. K.; DRAKE, J. M.; **Porous vycor glass: The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small-angle scattering, and molecular adsorption**, Journal of Chemical Physics, v. 95, p. 6151-6161, 1991.
- 175) GAFNEY, H. D.; **Spectral, photophysical and photochemical properties of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ on porous vycor glass**, Coordination Chemistry Review, v. 104, p. 113-141, 1990.
- 176) TUINSTRA F.; KOENIG J.L.; **Raman Spectrum of Graphite**, Journal of Chemical Physics, v. 53, p. 1126-1130, 1970.

- 177) EKLUND, P. C.; HOLDEN, J. M.; JISHI, R. A.; **Vibrational modes of carbon nanotubes; Spectroscopy and theory**, Carbon, v. 33, p. 959-972, 1995.
- 178) CUESTA A.; DHAMELIN COURT P.; LAUREYNS J.; MARTÍNEZ-ALONSO A.; TASCÓN J. M. D.; **Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials**, Journal of Materials Chemistry, v. 8, p. 2875-2879, 1998.
- 179) SVENINGSSON, M.; MORJAN, R-E.; NERUSHEV, O. A.; BÄCKSTRÖM, J.; CAMPBELL, E. E. B.; ROHMUND, F.; **Raman spectroscopy and field emission properties of CVD grown carbon nanotube film**, Applied Physics A, v. 73, p.409-418, 2001.
- 180) EMMERICH, F. G.; RETTORI, C.; LUENGO, C. A.; **ESR in heat treated carbons from the endocarp of babassu coconut**, Carbon, v. 29, p. 305-311, 1991.
- 181) KUMAR, M. S.; SCHWIDDER, M.; GRÜNERT, W.; BRÜCKNER, A.; **On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNO_x catalysts: new insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach**, Journal of Catalysis, v. 227, p. 384-397, 2004.
- 182) PÉREZ-ROBLES, F.; GARCÍA-RODRIGUEZ, F. J.; JIMÉNEZ-SANDOVAL, S.; GONZÁLIEZ-HERNÁNDEZ, J.; **Raman study of copper and iron oxide particles embedded in a SiO₂ matrix**, Journal of Raman Spectroscopy, v. 30, p. 1099-1104, 1999.
- 183) OH, S. J.; COOK, D. C.; TOWNSEND, H. E.; **Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products of steels**, Hyperfine Interactions, v. 112, p.59-65, 1998.

- 184) Joint Committee for Powder Diffraction Studies, ICDD-2001, 88-2324
- 185) Joint Committee for Powder Diffraction Studies, ICDD-2001, 89-0559
- 186) Joint Committee for Powder Diffraction Studies, ICDD-2001, 89-0951
- 187) Joint Committee for Powder Diffraction Studies, ICDD-2001, 85-1317
- 188) MAYNE, M.; GROBERT, N.; TERRONES, M.; KANALAKARAM, R.; RULHE, M.; KROTO, H. W.; WALTON, D. R. M.; **Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols**, Chemical Physics Letters, v. 338, p. 101-107, 2001.
- 189) KURTI, J.; ZOLYOMI, V.; GRUNEIS, A.; KUZMANY, H.; **Double resonant Raman phenomena enhanced by van Hove singularities in single-wall carbon nanotubes**, Physical Review B, v. 65, p. 165433, 2002.
- 190) MASSEY, M. J.; BAIER, V.; MERLIN, R.; WEBER, W. H.; **Effects of pressure and isotopic substitution on the Raman spectrum of α -Fe₂O₃: Identification of two-magnon scattering**, Physical Review B, v. 41, p. 7822-7827, 1990.
- 191) BOM, D.; ANDREWS, R.; JACQUES, D.; ANTHONY, J.; CHEN, B.; MEIER, M. S.; SELEGUE, J. P.; **Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry**, Nanoletters, p. 615-619, 2002.
- 192) BENDALL, J. S.; ILIE, A.; WELLAND, M. E.; SLOAN, J.; GREEN, M. L. H.; **Thermal Stability and Reactivity of Metal Halide Filled Single-Walled Carbon Nanotubes**, Journal of Physical Chemistry B, v. 110, p. 6569-6573, 2006.
- 193) POOLE, C. P. Jr.; OWENS, F. J.; **Introduction to nanotechnology**, Willey-Interscience, 2003.

- 194) KNOBEL, M.; **Aplicações do Magnetismo**, Ciência Hoje, v. 36, p. 18-26, 2005.
- 195) GUIMARÃES, A. P.; **Propriedades Magnéticas de sistemas granulares**, Revista Brasileira do Ensino de Física, v. 22, p. 382-386, 2000.
- 196) CAO, F.; CHEN, C.; WANG, Q.; CHEN, Q.; **Synthesis of carbon-Fe₃O₄ coaxial nanofibers by pyrolysis of ferrocene in supercritical carbon dioxide**, Carbon, v. 45, p. 727-731, 2007.
- 197) <http://www.iupac.com>
- 198) Friedrich, W.; **The Verwey transition - a topical review**, Journal of Physics Condensed Materials, v.14, r 285, 2002.
- 199) MURAKAMI, H.; HIRAKAWA, M.; TANAKA, C.; YAMAKAWA, H.; **Field emission from well-aligned, patterned, carbon nanotube emitters**, Applied Physics Letters, v. 76, p. 1776-1778, 2000.
- 200) PRADHAN, B. K.; TOBA, T.; KYOTANI, T.; TOMITA, A.; **Inclusion of Crystalline Iron Oxide Nanoparticles in Uniform Carbon Nanotubes Prepared by a Template Carbonization Method**, Chemistry of Materials, v. 10, p.2510, 1998.
- 201) BERTHOLDO, R.; **Síntese e caracterização de novas formas de carbono obtidas a partir da pirólise de precursores poliméricos incorporados em vidros porosos**, Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, UFPR, 2001.
- 202) SAITO, Y.; YOSHIKAWA, T.; BANDOW, S.; TOMITA, M.; HAYASHI, T.; **Interlayer spacings in carbon nanotubes**, Physical Review B, v. 48, p.1907-1909, 1993.

- 203) ELIAS, A. L.; RODRÍGUEZ-MANZO, J. A.; MCCARTNEY, M. R.; GOLBERG, D.; ZAMUDIO, A.; BALTASAR, S. E.; **Production and characterization of single-crystal FeCo nanowires inside carbon nanotubes**, Nanoletters, v. 5, p.467-472, 2005.
- 204) PINAULT, M.; MAYNE-L'HERMITE, M.; REYNALD, C.; PICHOT, V.; LAUNOIS, P.; BALLUTAUD, D.; **Growth of multiwalled carbon nanotubes during the initial stages of aerosol-assisted CCVD**, Carbon, v. 43, p. 2968-2976, 2005.
- 205) PARK, Y. S.; CHOI, Y. C.; KIM, K. S.; CHUNG, D. C.; BAE, D. J.; AN, K. H.; **High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing**, Carbon, v. 39, p.655-661, 2001.
- 206) DAS, N.; DALAI, A.; MOHAMMADZADEH, J. S. S.; ADJAYE, J.; **The effect of feedstock and process conditions on the synthesis of high purity CNTs from aromatic hydrocarbons**, Carbon, v.44, p.2236-2245, 2006.
- 207) JOY, D. C.; **The Basic Principles of EELS**, in **Electron Microscopy**, Academic Press, NY, 1985.
- 208) CANESTRARO, C. D.; **Influência de Nanotubos de Carbono em Camadas Ativas de Dispositivos Fotodetectores Orgânicos – Dissertação de Mestrado**, Departamento de Física, UFPR, 2004.
- 209) CANESTRARO, D. C.; SCHNITZLER, M. C.; ZARBIN, A. J. G.; DA LUZ, M. G. E.; ROMAN, L. S.; **Carbon Nanotubes Based Nanocomposites for Photocurrent Improvement**, Applied Surface Science, v. 252, p. 5575-5578, 2006.

210) CAVA, C. E.; **Dispositivos de Memória Baseados em Nanotubos de Carbono Preenchidos com Óxido de Ferro** – Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, UFPR, 2006.

211) POSSAGNO R.; **Transistores de Efeito de Campo e Dispositivos de Memória Baseados em Polímeros e Compósitos de Polímeros e Nanotubos de Carbono** – Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, UFPR, 2006.

212) ROMAN, LUCIMARA STOLZ ; ZARBIN, A. J. G. ; POSSAGNO, RICARDOROMAN, P.C. ; SCHNITZLER, MARIANE CRISTINA, **Dispositivos de Memória Construídos de Polímeros Orgânicos e Nanotubos de Carbono**, Patente PI 040984-5.

Apêndice 1

Produtos gerados a partir deste trabalho:

i) Resumos publicados em Anais de Congresso

- 1) Carbon Nanotubes Obtained by the Incorporation and Pyrolysis of Ferrocene into Porous Vycor – Solid State Chemistry, Praga, República Tcheca, setembro, 2006.
- 2) Electrical and optical properties of carbon nanotubes/polymer in a porous bilayer structure – V SBPMat, Florianópolis, outubro, 2006.
- 3) Preparação e Caracterização de eletrodos de diferentes materiais a base de carbono – 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, maio, 2006.
- 4) Dispositivos de Memória baseados em Nanotubos de Carbono multicamadas – XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço, maio, 2006.
- 5) Dispositivos para geração de fotocorrente em misturas de nanotubos de carbono com polímeros condutores – 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, maio, 2005
- 6) Síntese de Nanotubos de Carbono através da Pirólise de Soluções de Precursores Organometálicos - 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, maio, 2005.
- 7) Electrical and morphological properties of carbon nanotubes and conjugated polymers composites - 13th International Congress on Thin Films 8th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Suécia Stocolmo, 2005

- 8) Influence of some synthetic parameters on the production of carbon nanotubes using ferrocene solution as precursor - IV SBPMat, Recife, outubro, 2005.
- 9) Organic composite polymer carbon nanotube as active layer of memory cells - IV SBPMat, Recife, outubro, 2005
- 10) Obtenção de Nanotubos de Carbono preenchidos com óxido de ferro através da pirólise de precursores organometálicos – XXVI Congresso Latino Americano de Química, 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador, Bahia, maio, 2004.
- 11) Fotodetetores Orgânicos Fabricados com Blendas de Políiofeno e Nanotubos de Carbono – XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Poços de Caldas, maio, 2004.
- 12) Carbon Nanotubes Obtained by the Pyrolysis of Organometallic Solution – Solid State Chemistry, Praga, República Tcheca, 2004.
- 13) Influence of Carbon Nanotubes in the Performance of Organic Photovoltaic Devices – III Encontro da SBPMat, Foz do Iguaçu, 2004.
- 14) Charge Mobilities Values of Organic Composites of Polythiophene and Carbon Nanotubes in Thin Field Effect Transistors – International Workshop on Spintronics and Nanomagnetism, Curitiba, 2004.
- 15) Estudo por espectroscopia de absorção de raios X (XANES e EXAFS) da incorporação e pirólise de ferroceno em vidros porosos, 26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, maio, 2003.

- 16) Incorporação e Pirólise de ferroceno em Vidros Porosos Vycor nova rota de obtenção de Carbono Template – 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, maio, 2002.
- 16) Study of oxidation and pyrolysis of ferrocene incorporated in porous vycor glass: New route to template carbon – XI Brazilian Meeting Inorganic Chemistry, Ouro Preto, setembro, 2002.

ii) Trabalho Completo Publicado em Anais de Congresso

- 1) Filmes finos de Fe_2O_3 obtidos pelo processo CVD como catalisadores para o crescimento de Nanotubos de Carbono - III Congresso Brasileiro de Carbono - Carbono, Rio de Janeiro, novembro 2005

iii) Artigos Publicados em Periódicos Internacionais

- 1) Schnitzler, M. C.; Zarbin, A. J. G.; **The Effect of Process Variables on the Characteristics of Carbon Nanotubes Obtained by Spray Pyrolysis**, Journal of Nanoparticle Research, submetido.
- 2) Schnitzler, M. C.; Mangrich, A. S.; Macedo, W. A. A.; Ardisson J. D.; Zarbin, A. J. G. **Incorporation, Oxidation and Pyrolysis of Ferrocene into Porous Silica Glass: a Route to Different Silica/Carbon and Silica/Iron Oxide Nanocomposites**, Inorganic Chemistry, v. 45, p.10642-10650, 2006.
- 3) De Araujo, A. E. P.; Duque, J. G. S.; Knobel, M.; Schnitzler, M. C.; Zarbin, A. J. G.; **Evidence of Verwey transition in iron – and iron oxide – encapsulated carbon nanotubes**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 312, p. 32-34, 2007.

- 4) Canestraro, C. D; Schnitzler, M. C; Zarbin, A. J. G; Luz, M. G. E. Da; Roman, L. S.; **Carbon nanotubes based nanocomposites for photocurrent improvement**, Applied Surface Science, v. 252, p. 5575-5578, 2006.
- 5) Zarbin, A. J. G.; Oliveira, M. M.; Schnitzler, M. C.; Castro, E. G.; Couto, G. G.; Menezes, W. G.; Tiboni, A.; Nossol, E.; Almeida Filho, C.; Nanochemistry: **Synthesis, characterization and applications of materials in nanometric size**, Metals Materials And Processes, Índia, v. 17, n. 3-4, p. 249-260, 2005.
- 6) Schnitzler, M. C.; Oliveira, M. M.; Ugarte, D.; Zarbin, A. J. G. **One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors**, Chemical Physics Letters, v. 381, p. 541-548, 2003.

iv) Outras Publicações

- 1) Schnitzler, M. C.; Oliveira, M. M.; Ugarte, D.; Zarbin, A. J. G.; **Nanotubes and bucky onions prepared by the pyrolysis of ferrocene**, Activity Report, LNLS, 2003.
- 2) Schnitzler, M. C.; Zarbin, A. J. G.; **Incorporation and Pyrolysis of Ferrocene in Porous Vycor Glasses Studied by XAS**, Activity Report, LNLS, 2003.

v) Patente

1) Roman, L. S.; Zarbin, A. J. G.; Possagno, R., Roman, P. C. ; Schnitzler, M. C.; **Dispositivos de Memória Construídos de Polímeros Orgânicos e Nanotubos de Carbono**, Patente, PI 040984-5.

vi) Premiações

1) **Filmes finos de Fe_2O_3 obtidos pelo processo CVD como catalisadores para o crescimento de Nanotubos de Carbono** –
Premiado como melhor trabalho apresentado no III Congresso Brasileiro de Carbono - Carbono 2005, Rio de Janeiro, novembro 2005.